This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907060 9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1865.

DRITTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1865.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

91

SECHS UND NEUNZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG, 1865.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Seite.

VIII. Ueber die künstliche Bildung einiger krystallisirter Mineralien auf trocknem Wege. Von P. Hautefeuille . 50

IX. Einige pikrinsaure Salze 55

X. Notizen.

1. Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden . 58
2. Ueber die Ursache der Krystallisation übersättigter Salzlösungen und über die normale Gegenwart von schwefelsaurem Natron in der Luft 60
3. Neue Synthese des Acetons 62
4. Pyroxylin 64

Zweites und drittes Heft.

XI. Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

1. Beiträge zur Kenntniss der Anilinfarbstoffe. Von Prof. Städeler 65
2. Ueber die Bestandtheile der Seide. Von Dr. Emil Cramer aus Hamburg 76
3. Ueber den Xanthingehalt der Leber. Von Prof. A. Almén aus Upsala 98
4. Ueber das Ratanhin. Von Dr. Emil Ruge aus Kopenhagen 106
5. Beiträge zur Kenntniss der Wismuthverbindungen. Von Dr. Emil Ruge aus Kopenhagen . . . 115

XII. Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure. Von Dr. Richard L. Maly, Privatdoc. a. d. Univ. zu Graz . 140

XIII. Untersuchungen über die Abietinsäure. Von Dr. Rich. L. Maly 145

XIV. Ueber die qualitative Trennung von Arsensäure und arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff. Von Dr. med. J. C. Lehmann in Kopenhagen 162

XV. Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge. Von Dr. Graeger 168

Seite.

XVI. Darstellung von übermangansaurem Kali. Von Dr. Graeger 169

XVII. Beiträge zur analytischen Chemie. Von Franz Štolba in Prag.
1. Zur Scheidung der Magnesia von Kali und Natron 172
2. Zur maasanalytischen Bestimmung der Kieselerde . 175

XVIII. Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalle. Von Franz Štolba in Prag 178

XIX. Notizen.
1. Einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit . . 184
2. Kreatinin und salpetrige Säure 186
3. Xanthingehalt, eine Fehlerquelle bei der Titrirung des Harns nach Liebig's Methode . . . 188
4. Zur Kenntniss des Tyrosins 189
5. Zusammensetzung des Lorbeeröls 190
6. Zersetzung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure im Sonnenlicht 192
7. Ob Monochlorbenzol durch weingeistige Kalilösung zerlegt werde? . . . . . —

Viertes Heft.

XX. Ueber einige Kupfererze aus der Algodonbai in Bolivien. Vom Freiherrn v. Bibra 193

XXI. Die Bromverbindungen des Iridiums 207

XXII. Ueber Phosphormagnesium. Von Th. P. Blunt . . 209

XXIII. Neues Verfahren der Reinigung der schweren Steinkohlentheeröle und neuer Kohlenwasserstoff in denselben. Von A. Béchamp 211

XXIV. Neuer Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheeröl . 213

XXV. Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls (Xylen) . 215

XXVI. Ueber das Valylen, einen neuen Kohlenwasserstoff. Von E. Reboul 217

Seite.

XXVII. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}. Von Prof. A. Bauer 220

XXVIII. Ueber das Kreosot. Von Dr. A. E. Hoffmann . . 225

XXIX. Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Von C. Gilbert Wheeler. (Mit Abbildungen auf Taf. I.) 239

XXX. Notizen.

1. Ueber Unterniob- und Diansäure 249
2. Ueber einen Brochantit aus Chile. Von Professor v. Kobell 251
3. Wasium, wahrscheinlich identisch mit Thorerde . 252
4. Chlor und Aloë 253
5. Ueber den schwarzen Phosphor 254
6. Krystallisirtes kohlensaures Kali 256
7. Der phosphorsaure Aethyläther . . . . . —

Fünftes Heft.

XXXI. Zur Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle. Von Dr. Alex. Classen 257

XXXII. Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer. Von Dr. Alex. Classen 259

XXXIII. Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsen. Von Dr. Graeger 261

XXXIV. Ueber die Krappfarbstoffe. Von P. Schützenberger 263

XXXV. Ueber das Catechin, den Farbstoff des Catechu. Von P. Schützenberger und A. Rack . . . 266

XXXVI. Ueber einige Flechtenstoffe 268

XXXVII. Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde. Von Prof. Buchner in München . . 271

XXXVIII. Ueber die Gallenfarbstoffe 273

XXXIX. Zersetzungsproducte der Harnsäure 279

XL. Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure und Hippursäure 287

Seite.

LI. Einwirkung von Wasserstoff auf Hippursäure . . 289

LII. Kleinere Anmerkungen. Von J. G. Gentele.

1. Ueber einige Alkohole 293
2. Ueber die Milchsäuren 295
3. Ueber die Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleïnsäure 299
4. Ueber die Dicyansäure 301
5. Ueber Chrom-Schwefelcyanammonium . . . 304
6. Ueber Brodie's sogenannte Hyperoxyde organischer Säureradicale 305
7. Ueber den Pseudoharnstoff Buttlerow's . . 306
8. Ueber Xenol und Toluol 309
9. Ueber die Bildung der der Ameisensäure homologen Säuren 310

LIII. Notizen.

1. Verhältniss des Albumins zum Caseïn . . . 311
2. Allylamin, Zersetzungsproduct des Senföls . . 312
3. Eine dem Alizarin isomere Verbindung . . 314
4. Leucinimid 315
5. Lactimid 316
6. Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther . . . . . —
7. Vorkommen des Rubidiums und Cäsiums in plutonischen Silicaten 318
8. Verhalten des Nitrobenzols gegen Natriumamalgam 319
9. Salzsäuregas und Zinkamid . . . . . —

Sechstes Heft.

XLIV. Die endgültige Entscheidung in dem Streite über die chemische Constitution der Kieselsäure, nebst einigen sich daran knüpfenden Folgerungen. Von Th. Scheerer 321

XLV. Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns. Von Dr. Graeger 330

Seite.

XLVI. Einige Salze des Thalliumhyperoxyds 334

XLVII. Eine wesentliche Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes. Von Dr. J. Piccard 336

XLVIII. Mittheilungen von Prof. A. Müller in Stockholm.
I. Ueber den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft 339
II. Chromometrische Studien über Affinität . . 340
III. Das chromometrische Verhalten zwischen Kobalt und Nickel 344
IV. Wärmeentwickelung durch Pflanzenwachsthum? organisch gebundene Wärme . . . . . —

XLIX. Neue Methode zur Elementaranalyse . . . 346

L. Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle. Von W. L. Clasen 349

LI. Ueber Diamidsalicylsäure 357

LII. Salze der Malonsäure 359

LIII. Verhalten des Allantoins zu Natriumamalgam . . 361

LIV. Ueber die Alkoholderivate des Thymols. Von Emil Jungfleisch 364

LV. Ueber die Wirkung des Phosphorchlorids auf Thymolsäure. Von A. Naquet 366

LVI. Ueber die Jodide einiger organischer Basen. Von W. A. Tilden 371

LVII. Notizen.
1. Eine Verbindung von Jodwasserstoffsäure und Blausäure 376
2. Die Aloëtinsäure 377
3. Chrysocyaminsäure 378
4. Hyperbromide der Diazosäuren 379
5. Hydrazosalicylige Säure 380
6. Hydrazoanilin 381
7. Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid 382
8. Reactionen des Monochloräthyloxyds . . . 383
9. Darstellung des Benzoyls 384

Siebentes Heft.

LVIII. Ueber die Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz. Von Dr. Fr. Muck 385

Seite.

LIX. Ueber das Fluorthallium. Von Dr. Max Buchner in Graz 404

LX. Wirkung des Lichts auf Silberjodid 405

LXI. Ueber die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano. Von Dr. Julius Löwe 408

LXII. Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und über die Nachweisung des Traubenzuckers. Von C. D. Braun 411

LXIII. Verhalten des Broms gegen Benzoëäther und Nitrobenzoëäther 415

LXIV. Ueber das einfach gechlorte Chlorbenzol . . . 416

LXV. Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Säuren. 418

LXVI. Ueber die acetopyrophosphorige Säure und die Acetopyrophosphorsäure 420

LXVII. Ueber Benzophenon. Benzhydrol. Benzpinakon . . 424

LXVIII. Ueber das Atropin 429

LXIX. Helleborin und Helleboreïn 433

LXX. Ueber das Laserpitin 435

LXXI. Ueber das Protagon 436

LXXII. Notizen.

1. Die Bromverbindungen des Naphtalins . . . 439
2. Darstellung von Phtalsäure und Chloroxynaphthalinsäure im Grossen. Von P. und E. Depoully . 441
3. Ueber Monochloraceton 442
4. Die isomeren Chlorbenzoësäuren 443
5. Derivate des Benzoins 445
6. Bromerucasäure 446
7. Indium 447
8. Darstellung von Zirkonium . . . . . —
9. Distyrol 448

Achtes Heft.

LXXIII. Ueber die Geschichte der neueren Chemie . . . 449

LXXIV. Analyse eines Natronsäuerlings von Nassau a. d. Lahn. Von Dr. F. Muck 459

LXXV. Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle. Notiz über die Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen. Von W. Lossen 460

LXXVI. Ueber das Hydroxylamin. Von Dr. W. Lossen . 462

LXXVII. Ueber die Phenylchlorüre. Von M. Sokoloff, stud. med. 465

LXXVIII. Ueber das Xylol 472

LXXIX. Notizen.

1) Ueber die Wirkung des Lichts auf Schwefelblei, mit Bezug auf das Conserviren der Gemälde. Von Dr. David S. Price 476

2) Ueber die freiwillige Entfärbung der Lakmustinctur 478

3) Leichte Darstellung des Methylgases oder des Methylmethylürs 480

Berichtigungen . . . . . —

Register 481

I.

Ueber die Atomigkeit der Elemente.

Gelegentlich einer Mittheilung von Naquet, welcher Selen und Tellur als vieratomige Elemente betrachtet, sieht sich Kekulé als Erfinder der Atomigkeit der Elemente (*sit venia verbo*) bewogen, gegen eine Verwirrung zu protestiren, welche in diesem theoretischen Theil einzureissen droht (Compt. rend. **58**, p. 511). Er wiederholt daher seine ursprünglichen Ansichten darüber und präcisirt diese genauer.

Bekanntlich sucht der Verf. die Erscheinung der Verbindung der Elemente in multipeln Proportionen durch die Annahme einer gewissen Verwandtschaftsgrösse derselben zu erklären, welche er Atomigkeit nennt. Diese ist eine Fundamentaleigenschaft der Atome und als solche constant und unveränderlich wie das Gewicht der Atome selbst. Man kann nicht annehmen, dass ein und derselbe Körper bald mit dieser, bald mit jener Atomigkeit functionire; thut man diess, so verwechselt man den Begriff Atomigkeit mit dem des Aequivalents. Das letztere kann wechseln und die Variationen des Aequivalents müssen sich aus der Atomigkeit erklären.

Eine fernere Confusion kommt daher, dass man unter Atomigkeit das grösste Aequivalent oder die höchste Sättigungscapacität verstanden hat, statt unter den verschiedenen möglichen Werthen denjenigen zu wählen, welcher am besten und ungezwungensten und vollständigsten das Gesammte der Verbindungen erklärt. Daher findet man N, P, As, Sb, Bi als 5atomig, O, Se, Fe als 4atomig angesehen, und man wird nach jener Anschauungsweise con-

sequenter Weise das Jod (wegen der Verbindung JCl_3) als dreiatomig betrachten dürfen. Die Absurditäten, die sich daraus ergeben, wie z. B., dass dann auch Chlor und die analogen Elemente dreiatomig werden, dass der Phosphor wegen der Verbindung PJ_3 neunatomig und das Tellur wegen der TeJ_4 zwölfatomig, während rückwärts aus JCl_3 die Neunatomigkeit des Jods sich ergeben würde, diese müssten schon von dem engen Begriff der Atomigkeit als höchster Sättigungscapacität zurückgeschreckt haben.

Der Verf. urgirt daher seine schon im Beginn seines Lehrbuchs festgesetzte Definition der Atomigkeit und sucht nun die Wege der Chemiker zu leiten, welche sich bei mehrfachen Verbindungen eines Elementes in Verlegenheit über die Auswahl derjenigen Verbindung befinden, welche das wahre Kriterium über die Atomigkeit des darin enthaltenen Elements darbieten soll. Dazu dienen folgende Betrachtungen.

Die Elemente verbinden sich unter einander vermöge einer besonderen Anziehung, die wir nicht anders als in ihren Wirkungen wahrnehmen. Das Studium der numerischen Verhältnisse, die bei den Verbindungen obwalten, führt zu der Annahme, dass es Atome giebt, die mehrere Attractionscentra oder mehrere Affinitätseinheiten besitzen. Darum kann man die Elemente in ein-, zwei-, drei- und vieratomige theilen. Ob es noch mehratomige gebe, ist vorläufig zweifelhaft.

In allen Atomenverbindungen sättigen sich die Verwandtschaftseinheiten des neuen Atoms ganz oder theilweis mit der gleichen Anzahl Affinitäten eines anderen Atoms oder mehrerer anderer.

Und ebenso können sich die Atome identischer Materie unter einander verbinden, daher man vermuthet, dass z. B. 2 Atome Quecksilber sich unter einander durch eine Affinität vereinigen und die so entstandene Gruppe Hg_2 gleichwerthig sei 1 Atom Wasserstoff, während das einfache Atom Hg gleichwerthig ist 2 Atomen Wasserstoff.

Diejenigen Verbindungen, in denen alle Elemente zusammengehalten werden durch die sich gegenseitig sättigenden Affinitäten der Atome könnte man *atomistische Verbin-*

dungen nennen. Sie sind die wahren chemischen Moleküle, die einzigen, die im gasigen Zustande zu existiren vermögen.

Neben diesen atomistischen könnte man die *molekularen* Verbindungen unterscheiden. Diese erklären sich nach des Verf. eignen Worten auf folgende Weise:

„Die Attraction muss sich auch zwischen Atomen, welche verschiedenen Molekülen angehören, fühlbar machen. Sie ruft die Annäherung und Nebeneinanderlagerung der Moleküle hervor, ein Phänomen, welches stets den wirklichen chemischen Zersetzungen vorangeht. Nun kann es aber kommen (namentlich wenn die doppelte Zersetzung vermöge der Natur der Atome zur Unmöglichkeit wird), dass die Reaction bei der Annäherung stehen bleibt, dass die beiden Moleküle sich an einander leimen und so eine Gruppe bilden, die mit einer bestimmten, doch stets geringeren Stabilität ausgerüstet ist, als die atomistischen Verbindungen. Daher kommt es, dass die molekularen Verbindungen nicht in Gasgestalt existiren, sondern durch die Hitze zersetzt, in diejenigen Moleküle zerfallen, aus denen sie entstanden sind. Derartige Verbindungen sind: 3atomige PCl_3, Cl_2; NH_3, HCl etc., 2atomige $SeCl_2, Cl_2$; $FeBr_2, Br_2$ u. dgl., 1atomige JCl, Cl_2 etc." Aehnlich verhält es sich mit den Verbindungen, in denen zusammengesetzte Radicale enthalten sind: das Teträthylammoniumjodür, das Triäthylphosphinchlorür, Tellurmethylchlorid u. s. w.

Dabei bleibt aber die Attractionskraft der Moleküle nicht stehen, denn sowohl das Wasser kann noch hinzutreten, wie auch andere Substanzen, die durch eine schon mit anderen Molekülen verleimte molekulare Verbindung entstanden sind. Dahin gehören z. B. die seltsamen von Weltzien beschriebenen Tri- und Pentajodide des Teträthylammoniums etc. und augenscheinlich eine grosse Anzahl organischer und unorganischer Körper, die meistens nur im Zustand krystallinischer Moleküle existiren.

Gegen diese Doctrin über die Atomigkeit wendet Naquet ein, dass sie Dunkelheit statt Licht verbreite (Compt. rend. t. 58, p. 675). Die Unterscheidung zwischen atomistischen und molekulären Verbindungen auf Grund unzerlegter Verflüchtigung dürfe man nicht zugestehen, weil sonst

die meisten jetzt bekannten Verbindungen aus der Reihe der atomistischen auszuscheiden wären. Das einzige Kriterium für die letzteren bleibe ihre Fähigkeit, mit anderen Stoffen doppelte Zersetzungen einzugehen, dagegen reagiren die molekulären Verbindungen nur mit den sie zusammensetzenden atomistischen Verbindungen. Darum seien, da sie die doppelte Zersetzung völlig (*intégralement*) erleiden könnten, das Phosphorchlorid, Selenchlorid und Salmiak atomistische Verbindungen und daher der Stickstoff und Phosphor 5atomig, das Selen und Tellur 4atomig. Die absurde Consequenz der Neunatomigkeit des Jods sei Uebertreibung, denn wäre auch das Chlor 3atomig, so fungire es doch nur stets mit einem Attractionscentrum und sei so gut wie 1atomig, weshalb aus JCl_3 sich nichts anderes als Dreiatomigkeit des Jods ableiten lasse. [Seltsame Dialektik. D. R.]

Auf diese Einwürfe antwortet Kekulé nicht weiter, sondern legt in einem folgenden Artikel seine Ansichten über mehrere theoretische Punkte der Molekular-Chemie speciell dar (Compt. rend. **60**, 174).

Zuerst betont er den Unterschied zwischen chemischem Atom und Molekül und physikalischem, woraus sich ergebe, dass man die relativen Gewichte der Atome und chemischen Moleküle nur durch eine chemische Betrachtung, gestützt auf das Studium der Zusammensetzung und Zersetzungen bestimmen könne. Vielleicht seien diese chemischen Einheiten identisch mit den Theilchen der Materie, die in der einen oder anderen physikalischen Erscheinung sich wie Einheiten verhalten; aber nothwendig sei eine solche Annahme nicht, a priori dürfe man sie nicht machen. Sei einmal die Identität für eine gewisse Anzahl Körper festgestellt, dann dürfe man nach Analogien mit gehöriger Vorsicht weiter schliessen.

Der Verf. weist zunächst die Anmassung zurück, aus den Dampfdichten direct das Molekulargewicht oder aus den specifischen Wärmen die Atomgewichte ableiten zu wollen — was jetzt viele Chemiker thun, obwohl auch bei ihnen unbewust eine chemische Schlussfolgerungsweise in letzter Instanz entscheidet. Nicht etwa als ob der Verf. die Wichtigkeit jener physikalischen Eigenschaften herabsetzen

wolle, nur dürfe man sich ihrer nicht als einzige Grundlage für die Bestimmung der Grösse chemischer Einheiten bedienen.

Die specifische Wärme setzt sich nach dem Verf. aus zwei Theilen zusammen, d. h. die Wärmebewegung bringt (vorausgesetzt, dass keine Veränderung des physikalischen oder chemischen Zustandes dabei im Spiel ist) zwei verschiedene Wirkungen hervor: ein Theil vermehrt die lebendige Kraft der Bewegung der Moleküle als solcher, d. h. er erzeugt die Phänomene der Temperatur, Tension, Ausdehnung etc.; ein anderer erzeugt eine Arbeit im Innern der Moleküle, er vermehrt die lebendige Kraft der Bewegungen, die im Innern der atomistischen Systeme vor sich gehen, d. h. er ruft innerhalb gewisser Grenzen die chemischen Phänomene hervor.

Gewisse allgemeine Betrachtungen haben zu dem Schluss geführt, dass bei Gasen der zur Beschleunigung der Molekularbewegung verwendete Antheil der specifischen Wärme unabhängig von der Natur und dem Gewicht der Moleküle, daher für alle Gase gleich sei. Dasselbe kann man auch (bis zum Beweis des Gegentheils) von dem anderen Theil annehmen, der zur Beschleunigung der atomistischen Bewegungen dient, er ist unabhängig von den Atomgewichten und gleich für alle Atome. Folglich steht er in directer Beziehung zu der Zahl der das Molekül ausmachenden Atome und es ist demnach

$$\text{die molekulare Wärme} = M + nA$$

worin M die durch das Molekül absorbirte lebendige Kraft, A die durch jedes Atom absorbirte Wärme und n die Anzahl der Atome bedeuten, wenn die specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck angedeutet werden soll. Für die specifischen Wärmen bei constantem Volum wirft man den Werth M aus der Gleichung weg. Das ist dasselbe Gesetz, welches schon Clausius und Buff entwickelt haben. Und für die flüssigen und festen Körper kann man dasselbe Raisonnement anwenden.

Nur ist der Werth von M bis jetzt unbekannt, und man weiss nicht einmal, ob er constant sei oder mit der Temperatur wechselt, ob er vom Gewicht der Moleküle,

ihrer atomistischen Zusammensetzung etc. abhängt. Aus den specifischen Wärmen der Elemente allein lässt sich kein rationeller Schluss machen, aber man darf annehmen, dass für die festen Körper M sich 0 nähere, weil die meisten zusammengesetzten festen Verbindungen derartige molekuläre Wärmen (spec. Wärme multiplicirt mit dem Molekulargewicht) besitzen, dass man bei der Division derselben durch das Gewicht der im Molekül enthaltenen Atome stets denselben Quotient erhält.

Von diesem Standpunkt aus muss das Dulong-Petit'sche Gesetz, welches sonst nur ein empirisches ist, nahezu Wahrheit sein. Man sieht ferner, dass die spec. Wärmen nicht zu den Molekulargewichten führen und nicht die Zahl der im Molekül enthaltenen Atome angeben, ja dass sie nicht einmal den Beweis liefern, dass die Moleküle der verschiedenen Elemente durch dieselbe Anzahl Atome gebildet werden. Noch mehr, es steht, wie es scheint, der Hypothese nichts entgegen, dass es Moleküle gebe, die nur aus 1 Atom bestehen, wie es Viele beim Quecksilber, Cadmium u. a. annehmen. Erwägt man aber, was spec. Wärme heisst, so muss man auch bei diesen Körpern mehrere Atome in 1 Molekül statuiren.

Also trennen sich erst im gasigen Zustande die Atome dieser Körper, um die Rolle von Molekülen zu spielen, und von diesem Gesichtspunkt aus scheint es sehr wichtig, die spec. Wärmen dieser Elemente im gasigen Zustande experimentell zu bestimmen. Sind die obigen Hypothesen richtig, so müssen die spec. Wärmen dieser Gase circa = 0,41 sein, d. h. die spec. Wärme bei constantem Volum würde = 0 sein und die Gase wären vollkommen diatherman.

Für den Kohlenstoff würde man aber die Hypothese machen müssen, dass es in dem Molekül Gruppen gebe, jede aus 3 chemischen Atomen gebildet und dermaassen innig zusammengekettet, dass die Gruppe als solche der Wärmebewegung gegenüber sich wie ein physikalisches Atom verhalte.

II.
Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases.

Von
Rammelsberg.

(Im Auszuge aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss Akad. d. Wissensch Juni 1865.)

1804 theilte Klaproth seine Analysen des sächsischen und brasilianischen Topases mit, welche die erste annähernd richtige Kenntniss von der Zusammensetzung dieses Minerals gaben.

1796 hatte Klaproth Versuche beschrieben, nach denen die genannten Topase im Feuer des Porcellanofens 20 p.C. am Gewicht verlieren, und bei deren Wiederholung der Verlust bald grösser, bald kleiner war, niemals aber weniger als 15 p.C. betrug. Dieses Verhalten brachte Klaproth auf die Vermuthung, dass Flusssäure einen Bestandtheil des Topases bilde, und in der That fand er bei Wiederholung eines Versuches von Marggraf, nämlich beim Erhitzen von Topaspulver mit Schwefelsäure in einer Glasretorte dieselbe sichtlich corrodirt.

Klaproth schloss den Topas durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel auf und schied die Kieselsäure in der gewöhnlichen Art ab. Nach Ausfällung der Thonerde durch kohlensaures Kali wurde das Filtrat neutralisirt, und ein Zusatz von Kalkwasser schlug Fluorcalcium nieder, dessen Natur aus den glasätzenden Dämpfen folgte, die es beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelte.

Während Klaproth bei dem sächsischen Topas die Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde ziemlich richtig gelang, blieben bei der des brasilianischen offenbar 10 p.C. Thonerde in der Kieselsäure, eine Folge des unvollkommenen analytischen Verfahrens.

Die Menge des Fluors hat Klaproth eigentlich nicht bestimmt; er begnügte sich, dasselbe aus dem Verlust zu berechnen, erhielt aber natürlich eine ganz unrichtige, viel zu kleine Zahl, weil er dem damaligen Zustande der Wissen-

schaft gemäss voraussetzen musste, Kieselsäure, Flusssäure und Thonerde seien als solche im Topas enthalten. Blos bei der Analyse des brasilianischen bestimmte er die Menge des Fluorcalciums und ebenso die des schwefelsauren Kalks, den dasselbe bei seiner Zersetzung gab. Da die Data seiner Rechnung auch heute noch annähernd richtig sind, so sieht man, dass er, wie es auch in der Methode begründet ist, viel zu wenig Fluorcalcium erhielt. Nur 5 oder 7 p.C. Flusssäure hätte der Topas darnach enthalten.

Wir dürfen jedoch nicht vergessen, dass das Verdienst der Entdeckung des Fluors im Topas noch einem anderen deutschen Chemiker, nämlich Bucholz, gebührt, welcher es um dieselbe Zeit (im Jahre 1804) im Pyknit auffand*), den Hauy als eine Abänderung des Topases erkannte. Diese Untersuchung Bucholz's ist zugleich bemerkenswerth dadurch, dass sie in Bezug auf den Fluorgehalt, welcher im Pyknit als 17 p.C. Flussspathsäure angegeben ist, der Wahrheit ziemlich nahe kommt, obwohl diess, da die Bestimmung indirect erfolgte, nur ein Zufall ist, insofern die Zahl für die Thonerde um 7 p.C. zu niedrig ist.

Die Analysen Klaproth's und Bucholz's wurden sehr bald von Vauquelin wiederholt, aber weder Topas noch Pyknit haben in der Hand dieses sonst so geschickten Chemikers richtige Resultate ergeben.

Diess erkannte Berzelius**), welcher im Jahre 1815 in Gemeinschaft mit Hisinger einen derben Topas aus der Gegend von Fahlun analysirt hatte, und nun versuchte, die Methoden zur Trennung der Topasbestandtheile zu verbessern. Versuche, das Fluor durch Schmelzen des Topases mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalk in Form von Fluorbor oder Fluorkiesel zu bestimmen glückten nicht, und schliesslich blieb Berzelius bei dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron stehen, indem er vorschrieb, den wässrigen Auszug der Masse durch kohlensaures Ammoniak von aufgelöster Kieselsäure und Thonerde zu befreien und die Fällung des Fluors durch Ammoniak und Chlorcalcium

*) Crell's Neues allgem. Journ. der Chem. 2, 15.

**) Schweigg. Journ. 16, 423.

zu bewirken. Durch eine Reihe von Versuchen hatte er die Ueberzeugung gewonnen, dass sich die Zusammensetzung des Fluorcalciums nicht genau bestimmen lasse; er zog es daher vor, die Angaben J. Davy's über die Zusammensetzung des Fluorkiesels vorläufig zu benutzen, woraus er berechnete, dass Fluorcalcium aus 74 Kalk und 26 Flusssäure bestehen müsse. Uebersetzen wir diess in die heutige Sprache, so erhalten wir 52,86 Calcium und 47,14 Fluor, d. h. das Atomgewicht des Fluors etwa = 17,9 und bemerken, dass spätere Versuche (Zersetzung von Flussspath durch Schwefelsäure) von Louyet für dieses Element die Zahl 10 ergeben haben, so dass 100 Th. Fluorcalcium = 48,72 Fluor sind, und Berzelius' Berechnung des Fluorgehalt der Topase einer Correction bedarf, welche das Verhältniss 17,9 : 19 an die Hand giebt.

Berzelius hat den Topas aus Sachsen, aus Brasilien und von Finbo bei Fahlun analysirt. Alle diese Abänderungen ergaben gleiche Zusammensetzung, nämlich 34 p.C. Kieselsäure, 58 p.C. Thonerde und 30 p.C. Fluorcalcium, welche entweder = 14,14 oder = 14,6 p.C. Fluor sein würden.

Von dem Pyknit hat Berzelius aus Mangel an Material nur eine Analyse machen können, welche 39 Kieselsäure, 53 Thonerde und 16 oder 16,5 Fluor gab. Demnach enthielte der Pyknit 5 p.C. Kieselsäure und 2 p.C. Fluor mehr, aber 5 p.C. Thonerde weniger als der Topas.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Untersuchung Berzelius' Resultate ergeben hat, welche der Wahrheit sehr nahe kommen. Um diess einzusehen, darf man seine Analysen nur auf die Elementarbestandtheile berechnen*) und den Fluorgehalt in der angegebenen Art corrigiren.

	1. Topas. Sachsen.	2. Topas. Brasilien.	3. Topas. Finbo.	4. Pyknit. Altenberg.
Kiesel	15,98	15,87	16,03	17,93
Aluminium	30,56	31,06	30,72	27,13
Fluor	14,52	14,32	14,57	16,56
Sauerstoff	38,94	38,75	38.68	38,38

*) Wir haben Si = 14, Al = 13,65, Fl = 19 angenommen.

Die relative Zahl der Atome ist:

Si	1,5	1,5	1,49	1,47
Al	2,9	3,0	2,93	2,3
Fl	1	1	1	1
O	6,4	6,4	6,3	5,5

Man sieht hieraus, dass nach Berzelius die Topase 1 At. Silicium gegen 2 At. Aluminium enthalten, und dass, wenn man an Stelle des Fluors Sauerstoff setzt, der Topas aus 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde zusammengesetzt wäre, da in der That die Atome von Si : Al : (O, Fl) sich = 1 : 2 : 5 verhalten.

Anders aber beim Pyknit. Hier stehen die At. von Si und Al in dem Verhältniss von 2 : 3, und da Fluor und Sauerstoff zusammen gerade so viel betragen, als nöthig ist, so würde der Pyknit, wenn er Sauerstoff an Stelle von Fluor enthielte, aus 3 At. Thonerde und 4 At. Kieselsäure bestehen. Also

$$\text{Topas} = \dot{\text{A}}\text{l}\ddot{\text{S}}\text{i}$$
$$\text{Pyknit} = \dot{\text{A}}\text{l}_2\ddot{\text{S}}\text{i}_4.$$

Die relativen Mengen von Fluor und Sauerstoff sind im Topas = 1 : 6,3 – 6,4, im Pyknit = 1 : 5,5.

Im Jahre 1843 erschien eine Arbeit von Forchhammer*), welche bewies, dass der Fluorgehalt der Topase noch etwas grösser ist, als Berzelius ihn gefunden hatte. Forchhammer erreichte die schärfere Trennung des Fluors dadurch, dass er das Aufschliessen des Topases mit einem Zusatz von Kieselsäure vornahm. Den Fluorgehalt bestimmte er aber nicht blos in der gewöhnlichen Art, sondern, Klaproth's Erfahrungen benutzend, dass der Topas in hoher Temperatur einen Verlust von etwa 20 p.C. erleidet, setzte er ihn einer Hitze aus, bei welcher Eisen schmilzt und berechnete aus dem Gewichtsverlust, unter der Annahme, derselbe sei lediglich Fluorkiesel, den Gehalt an Fluor. Die nahe Uebereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen war ein Beweis für die genaue Bestimmung des Fluors.

Forchhammer beschränkte seine Versuche auf die

*) Dies. Journ. 30, 406.

Topase von Brasilien, Finbo, Trumbull in Connecticut und den Pyknit.

	Brasilien.	Finbo.	Trumbull.	Pyknit.
Verlust beim Glühen	23,03	24,80	23,535	
Daraus Fluor	16,83	18,12	17,20	

Durch die gewöhnliche Analyse wurden erhalten:

Kiesel		16,64	16,51	18,22
Aluminium	29,19	29,34	29,77	27,26
Fluor*)	18,40	18,88	18,42	19,62
Mittel des Fluors	17,12	18,50	17,81	19,62

Forchhammer findet also fast dieselbe Menge Kiesel wie Berzelius, etwas weniger Aluminium, dagegen etwa 3 p.C. Fluor mehr als Letzterer. Beim Pyknit differiren Beide nur im Fluor.

Nimmt man das Fehlende für Sauerstoff, so ist die relative Zahl der Atome:

	Topas. Finbo.	Topas. Trumbull.	Pyknit.
Si	1,22	1,26	1,26
Al	2,20	2,33	1,93
Fl	1	1	1
O	4,56	4,52	4,22

Das Atomverhältniss von Kiesel und Aluminium spricht sich auch hier bei beiden Topasen, wenn gleich nicht so genau wie bei Berzelius aus. Die Gesammtmenge des Fluors und Sauerstoffs sollte 5,74 6,01 sein.

Auch hier ist die Differenz, besonders bei dem Topas von Trumbull, grösser als in Berzelius' Analyse.

Beim Pyknit verhalten sich Kiesel und Aluminium ebenso = 2 : 3, wie Berzelius gefunden hatte.

Mithin haben Forchhammer's Versuche die Formeln des Topases und Pyknits, wie sie aus Berzelius' Arbeit folgen, im Allgemeinen nicht geändert, nur stehen die Fluor- und Sauerstoffverbindung hier in dem Atomverhältniss 2 : 9 (4 : 17 oder 1 : 4 im Pyknit), bei Berzelius in dem von 1 : 6 (2 : 11 im Pyknit).

Die letzten Versuche, welche wir über den Topas besitzen, rühren von H. Deville her**) und datiren vom

*) Corrigirt in der angeführten Art.

**) Compt. rend. t. 38, p. 317; t. 52, p. 782.

Jahre 1854. Derselbe überzeugte sich, dass der Topas in starker Hitze reines Fluorkieselgas (im Mittel 23 p.C.) ausgiebt. Er stellt aber ferner die Behauptung auf, dass die weissen Topase mehr Fluor enthalten als die gelben, und dass diese Differenz der Zusammensetzung sich auch in der Differenz der Winkel der optischen Axen ausspreche.

Diese Behauptung, dass der Fluorgehalt der Topase verschieden sei, gleich der Färbung und dem optischen Axenwinkel, ist durchaus neu; die früheren Untersuchungen lassen im Gegentheil eine derartige Differenz ganz und gar nicht erkennen, und es durfte erwartet werden, dass eine Reihe von neuen Versuchen die Bestätigung geliefert hätte.

Statt dessen führt Deville lediglich zwei Analysen von sächsischem und brasilianischem Topas an, ohne deren Beschaffenheit und die Methode der Untersuchung näher zu bezeichnen.

	Topas.	
	Sachsen.	Brasilien.
Kiesel	16,9	17,5
Aluminium	28,9	26,6
Fluor	17,3	15,7
Sauerstoff	36,9	38,2
Atomverhältniss:		
Si	1,33	1,5
Al	2,33	2,5
Fl	1	1
O	5,07	5,8

Statt des einfachen Verhältnisses von 1 At. Kiesel und 2 At. Aluminium, wie es insbesondere Berzelius' Analysen ganz unzweifelhaft ergeben, finden wir hier die Verhältnisse von $1 : 1\frac{3}{4}$ und $1 : 1\frac{2}{3}$, die an sich höchst unwahrscheinlich sind, und das Fluor etwa in derselben Menge wie bei den von Forchhammer untersuchten Topasen. Freilich enthält nach Deville der farblose (sächsische) Topas 1,6 p.C. Fluor mehr als der gelbe brasilianische, allein der Fluorgehalt des letzteren ist nach Forchhammer genau eben so gross als derjenige des ersteren nach Deville.

In keinem Fall können diese wenigen Versuche als Beweis für Deville's Behauptung dienen, und überdiess deutet die merkliche Abweichung von dem einfachen Atomverhältnisse zwischen Kiesel und Aluminium auf eine weit

weniger genaue analytische Methode als die der Vorgänger Deville's.

Bekanntlich schwankt beim Topas gleich wie bei anderen krystallisirten Körpern der Winkel der optischen Axen bisweilen an einzelnen Theilen eines und desselben Krystalls. Diese Erscheinung hat aber gewiss keine Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der Substanz, sondern dürfte sich wohl aus den inneren Structurverhältnissen der Krystalle herleiten die beim Topas insbesondere dem brasilianischen, von Brewster und Des Cloizeaux beobachtet worden sind.

Die chemische Constitution des Topases kann jetzt, im Allgemeinen wenigstens, nicht mehr zweifelhaft sein. Früher dachte man ihn als Thonerdesilicat, in Verbindung mit Fluoraluminium; Forchhammer hielt ihn für Thonerdesilicat, verbunden mit Fluorkiesel.

Aber schon vor längerer Zeit habe ich zu beweisen gesucht, dass das Fluor genau die Rolle des Sauerstoffs hier wie in anderen fluorhaltigen Silicaten (Glimmer, Apophyllit) spiele, dass es Sauerstoff gleichsam vertrete, oder vielmehr, dass der Topas kieselsaure Thonerde sei, in isomorpher Mischung mit einem gleich zusammengesetzten Kieselfluoraluminium. Ich stützte meine Ansicht auf die chemischen Analogien zwischen beiden Elementen und auf die Existenz von Verbindungen, welche aus Sauerstoffsalzen und Doppelfluorüren bestehen, deren Kenntniss wir Berzelius verdanken.

Die vollständige und sichere Kenntniss der chemischen Natur des Topases setzt, wie mir scheint, die factische Beantwortung folgender Fragen voraus:

1) In welchem Verhältniss stehen Kiesel und Aluminium?

2) In welchem Verhältniss stehen Fluor und Sauerstoff?

3) Sind diese Verhältnisse für alle Abänderungen die nämlichen oder nicht?

4) Hat der Pyknit eine abweichende Zusammensetzung?

Man wird zugeben müssen, dass die bisherigen Arbeiten diese Fragen nicht mit der nöthigen Sicherheit be-

antworten, eine solche aber, wie ich hoffe, in den nachstehend mitgetheilten Versuchen finden.

Natürlich kommt alles auf eine möglichst scharfe Trennung der drei Elemente Silicium, Aluminium und Fluor an, und es ist ganz unerlässlich, beim Glühen des Topases mit kohlensaurem Alkali eine gewogene Menge reiner Kieselsäure hinzuzufügen. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen und der dabei in Auflösung bleibende Antheil von Kieselsäure und Thonerde durch Eindampfen im Wasserbade unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden wird. Die Zerlegung des Unlöslichen mittelst Chlorwasserstoffsäure ist zwar im Ganzen sehr einfach, allein keine Vorsichtsmaassregel ist im Stande, die Kieselsäure frei von Thonerde, und umgekehrt, zu liefern. Ich habe deshalb bei allen Analysen die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt und ihren Thonerdegehalt bestimmt, halte diess Verfahren überhaupt für nothwendig bei der Analyse thonerdereicher Silicate. Andererseits wurde die Thonerde, nachdem sie geglüht und gewogen worden, in mässig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. Eine derartige Correction, so geringfügig sie zuweilen erscheinen mag, ist für genaue Versuche auch bei anderweitigen Silicaten von Werth.

In der alkalischen Flüssigkeit, welche das Fluornatrium enthält, und natürlich nur mit Platin oder Silber in Berührung kommen darf, bleibt noch ein wenig Kieselsäure zurück, welche man durch Eindampfen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak abscheidet, worauf man das Zinksilicat durch Salpetersäure zerlegt.

Was endlich die Fällung des Fluors als Fluorcalcium betrifft, so hat H. Rose*) das ältere Verfahren so modificirt, namentlich durch Fernhalten von Ammoniaksalzen, dass die Fluorbestimmung jetzt erst zuverlässig genannt werden kann. Natürlich habe ich von dieser Methode allein Gebrauch gemacht.

Von grossem Vortheil würde eine einfache Methode

*) Vergl. Traité complet de Chimie analyt. 2, 761.

der Fluorbestimmung sein. Schon Berzelius hatte versucht, das Fluor durch Schmelzen mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalk auszutreiben, indessen wird der Topas dadurch nur wenig angegriffen. Mit gleich ungünstigem Erfolg habe ich metaphosphorsaures Natron (geschmolzenes Phosphorsalz) versucht, wobei nur das bemerkenswerth ist, dass die Menge des (über dem Gasgebläse) ausgetriebenen Fluors bei den Versuchen immer fast dieselbe war, und fast die Hälfte des im Topas enthaltenen ist.

Der Topas wird durch Behandlung mit Fluorammonium und Schwefelsäure zwar zersetzt, doch bleibt immer ein so grosser Theil selbst nach mehrfacher Wiederholung unangegriffen, dass diese Methode sich nicht zu einer Bestimmung der Thonerde eignet.

Die von mir untersuchten Topase sind theils schon früher analysirte (Sachsen, Brasilien, Trumbull und Pyknit), theils solche, deren Analyse hier zum ersten Male erscheint (Schlackenwald, Adun Tschilon).

I. *Topas vom Schneckenstein in Sachsen.* Die bekannte Abänderung in farblosen durchsichtigen Krystallen.

II. *Topas von Schlackenwald.* Ausser den bekannten durchsichtigen Krystallen kommen dort auch trübe undurchsichtige vor, deren Masse ein ähnliches Ansehen hat, wie die des sogenannten Pyrophysalits von Finbo bei Fahlun. Sie gaben das Material für die Analysen ab. Sie sind oft gelb oder grünlich gefärbt, besitzen eine geringere Härte, und ein etwas geringeres specifisches Gewicht, geben beim Erhitzen 0,5 bis 1 p.C. Wasser, im Uebrigen aber die Zusammensetzung der frischen Topase. Ihre Masse scheint blos mechanisch etwas verändert zu sein. Wie bekannt, ist die Umwandlung von Topas in Thon (Steinmark) und (angeblich) in Speckstein an mehreren Orten beobachtet, selbst die in Pinit und Glimmer an dem Topas von Finbo. Auch auf der Zinnerzlagerstätte von Schlackenwald sind derartige Thon- oder Speckstеinbildungen sehr ausgezeichnet, grossentheils aber wohl aus Feldspathsubstanz hervorgegangen.

III. *Stängliger Topas von Altenberg* oder sogen. Pyknit

(Stangenstein). G. Rose hat gefunden, dass die Form dieser Abänderung die des Topases ist, und Des Cloizeaux fand auch das optische Verhalten hiermit im Einklang. Schon Hauy hatte ihn zum Topas gerechnet, die Analysen schienen jedoch eine abweichende Zusammensetzung anzudeuten, wie diess aus dem schon Angeführten erhellt. Meinen Versuchen zufolge ist diess aber nicht der Fall, wiewohl die offenbar weniger harten Stellen der Masse, die ich nicht untersucht habe, möglicherweise in ihrem chemischen Bestande verändert sind.

IV. *Topas vom Gebirge Adun-Tschilon* im Bezirk von Nertschinsk in Sibirien. Zur Analyse diente ein einzelner grösserer durchsichtiger und farbloser Krystall, dessen Form alle die Eigenthümlichkeiten zeigte, die Kokscharow an dem Topas jener Lagerstätte hervorhebt*).

V. *Topas aus Brasilien.* Zur Analyse wurde auch hier ein einzelner Krystall von ziemlich intensiver röthlichgelber Farbe benutzt.

VI. *Topas von Trumbull*, Connecticut. Weisse durchscheinende Krystallmasse.

Das *specifische Gewicht* der untersuchten Topase ist:

Adun-Tschilon	3,563
Brasilien	3,561
Altenberg (Pyknit)	3,533
Schlackenwald	3,520
Trumbull	3,514

Offenbar steht die Abnahme der Dichte mit einer anfangenden Veränderung und der minderen Härte im directen Zusammenhang.

Directe Resultate der Analysen:

	I. Schneckenstein.		II. Schlackenwald.		III. Altenberg.
	a.	b.	a.	b.	(Pyknit.)
Kieselsäure	33,69	33,37	33,37		33,28
Thonerde	56,28	56,81	56,52	56,03	55,86
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28

*) Materialien zur Mineralogie Russlands 2, 232.

	IV. Adun-Tschilon.	V.*) Brasilien.	VI.**) Trumbull.
Kieselsäure	33,56	33,73	32,38
Thonerde	56,28	57,39	55,32
Fluor	18,30	16,12	16,12

Berechnung der Elementarbestandtheile (des Sauerstoffs aus dem Verlust):

	I. a.	I. b.	II. a.	II. b.	III.	IV.	V.	VI.
Silicium	15,72	15,57	15,57		15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,94	30,22	30,07	29,81	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28	18,30	16,12	16,12
Sauerstoff	35,80	35,52	35,56		36,47	36,10	37,61	39,34

Das Verhältniss der Atome ist demnach:

Si	1,15	1,13	1,12		1,1	1,16	1,4	1,3
Al	2,28	2,25	2,22	2,27	2,2	2,28	2,7	2,6
Fl	1	1	1	1	1	1	1	1
O	4,59	4,50	4,49		4,6	4,68	5,5	5,8

Die Schlüsse, welche sich hieraus ergeben, sind folgende:

1) *Der Topas enthält auf* 1 *At. Silicium* 2 *At. Aluminium.* Diess Verhältniss findet sich schon bei Berzelius (wenn man vom Pyknit absieht); es tritt auch, aber weniger scharf, in Forchhammer's Analysen hervor. Man muss daher die Versuche von Deville als ungenau verwerfen.

2) *Das Fluor ist im Topas ein Aequivalent des Sauerstoffs;* d. h. die Gesammtmenge beider macht 5 At. aus gegen 1 At. Aluminium, wie diess ebenfalls die besten der früheren Analysen dargethan hatten.

3) Das Verhältniss von Fluor und Sauerstoff ist im Allgemeinen $= 1 : 4\frac{1}{2} = 2 : 9$; es ist aber klar, dass alle Fehler in der Bestimmung der beiden übrigen Elemente, da der Sauerstoff direct nicht bestimmt werden kann, auf das gefundene Verhältniss von Einfluss sind, dass die Bestimmung des Fluors selbst, trotz aller Mühe, nicht so scharf ausfallen kann, als z. B. die der Kieselsäure. Ich glaube bemerkt zu haben, dass das Fluorcalcium immer eine kleine Menge Thonerde (oder basisches Fluoraluminium) enthält, welche seine Menge etwas zu hoch, die der Thonerde zu gering erscheinen lässt. Auch kann man sich von der directen Fluorbestimmung durch heftiges Glühen

*) Mittel aus zwei Versuchen.

**) Nach Abzug von 0,66 p.C. Wasser.

des Topases keine grössere Genauigkeit versprechen. Denn wenn dabei auch wirklich nur Fluorkiesel fortgeht, so differiren die Verluste doch immer (bei Forchhammer um $1\frac{3}{4}$ p.C.), worauf wir weiterhin besonders zurückkommen werden.

Deshalb erscheint es angemessener, das viel einfachere Verhältniss von 1 At. Fluor gegen 5 At. Sauerstoff im Topas als das wahre zu betrachten. Mit ihm stimmt namentlich die Kieselsäure der Analyse besser.

Dann ist der Topas eine Verbindung von 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde, in welcher Verbindung $\frac{1}{6}$ des Sauerstoffs gleichsam durch Fluor vertreten wird, oder vielmehr eine isomorphe Mischung von 1 At. Kieselfluoraluminium und 5 At. kieselsaurer Thonerde,

$$Al_2\left\{\begin{matrix}O_5\\Fl_1\end{matrix}\right\}_2 + Si\left\{\begin{matrix}O_5\\Fl_1\end{matrix}\right\}_2 =$$
$$(Al_2Fl_3 . SiFl_2) + 5(Al_2O_3 . SiO_2).$$

Die Berechnung der Formel ergiebt:

			I.	
6 Si	= 84	= 15,475	= 33,16	Kieselsäure
12 Al	= 163,8	= 30,177	= 56,70	Thonerde
5 Fl	= 95	= 17,502	= 17,30	Fluor
25 O	= 200	= 36,846	107,36	
	542,8	100,000		

Wie aus den mitgetheilten Analysen hervorgeht, habe ich aus den Topasen aus Brasilien und von Trumbull 2 p.C. Fluor weniger erhalten als aus den übrigen. Dennoch glaube ich nicht, dass diese Abänderungen eine andere Zusammensetzung haben, um so weniger, als die Fluormengen, welche Forchhammer aus ihnen erhalten hat, mit der Formel im Einklang sind, und mir die Bestimmung dieses Elements hier nicht in dem Grade gelungen ist, wie bei den übrigen. Auch darf man daraus keinen Beweis zu Gunsten von Deville's Ansicht von der Veränderlichkeit des Fluorgehalts entnehmen, denn der Topas von Trumbull ist farblos. Endlich stimmmen alle durchsichtigen Topase im specifischen Gewicht überein.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen, welche ich für die Constitution des Topases vorausgesetzt habe, in den schönen

Untersuchungen Marignac's über die Fluoxywolframiate ihre thatsächliche Bestätigung gefunden hat.

Dem Pyknit kommt, den früheren Versuchen entgegen, die Zusammensetzung des Topases zu; er ist eine Abänderung desselben, in Form und Spaltbarkeit ihm gleich, freilich an manchen Stellen sichtlich verwittert, weich, und dort vielleicht auch in der Mischung verändert*).

Unter der Voraussetzung, der Topas verliere in hoher Temperatur seinen ganzen Fluorgehalt in der Form von Fluorkiesel, muss die Menge des letzten 23,95 p.C. betragen, $\frac{5}{12}$ der Gesammtmenge des Kiesels enthaltend. Nun hat Forchhammer den Glühverlust = 23 bis 24,8 p.C. gefunden, Deville im Mittel 23 p.C. Der Rückstand, 76,05 p.C. betragend, enthält dann:

				Sauerstoff.
Kiesel	9,02	= 11,86	= $\ddot{Si}$ 25,41	= 13,55
Aluminium	30,18	= 39,68	= $\ddot{Al}$ 74,59	= 34,91
Sauerstoff	36,85	= 42,46	100,00	
	76,05	100,00		

In diesem Rückstande ist der Sauerstoff der Kieselsäure und der Thonerde = $\frac{7}{6} : 3 = 7 : 18$; er ist $\ddot{Al}_{12}\ddot{Si}_7$.

In der Erwartung, durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieser Angaben, die wir Forchhammer und Deville verdanken, mich zu überzeugen, übergab ich gewogene Mengen verschiedener Topase in Krystallen und kleinen Bruchstücken dem Herrn Dr. Elsner, Arkanisten der Königl. Porcellanfabrik, welcher dieselben der stärksten Hitze des Ofens während eines Brandes aussetzte. Das Ansehen der Proben nach dem Glühen war in allen Fällen ziemlich dasselbe, weisse ungeschmolzene Massen, an der Oberfläche zuweilen schwach verglast, aber der Gewichtsverlust war ein sehr ungleicher, wie folgende Uebersicht zeigt:

*) G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem, p. 81.

Finbo (Pyrophysalith)	22,98	p.C.
Schneckenstein	20,73	„
Altenberg (Pyknit)	19,98	„
Schlackenwald	17,73	„
später	16,23	„
Trumbull	16,27	„
später	19,55	„
Brasilien	15,40	„
später	14,29	„
Brasilien, andere Probe	14,11	„

Die Hitze des Porcellanofens schien demnach nicht hoch oder anhaltend genug, um alle Topase in der angegebenen Art vollständig zu zersetzen. Da sie aber doch den Schmelzpunkt von Roheisen und Stahl sehr weit überschreitet, so wollte ich mich von der Zusammensetzung des Rückstandes überzeugen, insbesondere aber davon, ob derselbe wirklich noch so viel Fluor enthalte, als er unter der Voraussetzung, es entweiche nur Fluorkiesel, enthalten musste.

Zuvörderst wählte ich den brasilianischen Topas, dessen Analyse mitgetheilt wurde, und analysirte die Glührückstände, welche zu verschiedenen Zeiten erhalten waren.

	Ursprüngliche Zusammensetzung.	Glührückstand. 1. Bei 15,4 p.C.	2. Bei 14,29 p.C. Verl.
Kieselsäure	33,73	30,22	30,10
Thonerde	57,39	71,34	70,38
Fluor	16,12	1,56	2,47
	107,34	103,12	102,95

Da 15,4 Fluorkiesel = 11,25 Fluor und 14,29 = 10,44 Fluor, so wären diese Mengen Fluor entwichen, und 4,87 resp. 5,68 rurückgeblieben, und die Rückstände hätten ergeben müssen:

Kieselsäure	29,34	29,72
Thonerde	67,84	66,96
Fluor	4,75	6,63
	102,93	103,31

In diesem Topas war also wirklich noch etwas Fluor enthalten, jedoch schwerlich wird man annehmen dürfen, dass die Analyse, welche genau so wie die aller Topase ausgeführt wurde, nur den dritten oder vierten Theil der wirklichen Fluormenge gegeben habe.

Viel auffälliger aber ist, dass die Glührückstände von Proben, die grössere Gewichtsverluste im Feuer erlitten hatten, gar kein Fluor oder höchstens eine sehr geringe Menge desselben enthielten, und dass in ihnen das Verhältniss des Kiesels zum Aluminium ein entschieden grösseres ist, als es der Rechnung nach sein sollte. Beispielsweise möge angeführt werden: 1) der Rückstand vom Topas von Schlackenwald; 2) der von Altenberg; 3) der vom Schneckenstein, die resp. 82,27 — 80 — 79,27 p.C., anstatt 76 p.C. betrugen. Wäre der Glühverlust lediglich Fluorkiesel gewesen, so hätten sie folgende Zahlenwerthe geben müssen:

	1.	2.	3.
Kieselsäure	28,13	27,15	27,02
Thonerde	68,70	69,83	71,65
Fluor	5,84	4,59	3,54

Sie haben aber geliefert:

Kieselsäure	31,78	31,81	32,86
Thonerde	68,82	68,74	67,30
	100,60	100,55	100,16

Wie mir scheint, ist hier kein anderer Schluss zulässig, als der, dass in der Glühhitze, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, auch ein Theil Fluoraluminium verflüchtigt, der Rest aber unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure in Thonerde verwandelt wird, so dass der aufgenommene Sauerstoff das Gewicht des Rückstandes vergrössert. In theoretischer Beziehung ist der von Forchhammer und Deville angenommene Vorgang insofern nicht gerade wahrscheinlich, als danach das Fluoraluminium dem Silicat einen Theil der Säure entziehen und sich mit derselben zu Fluorkiesel und Thonerde umsetzen müsste.

III.

Einige Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbaryums.

Von

Franz Štolba in Prag.

Das Kieselfluorbaryum besitzt zur Zeit nur wissenschaftliches Interesse, da es eine richtige Bestimmungsform des Baryums bei gewissen Scheidungen liefert. Sobald jedoch einmal gewisse Kieselfluorverbindungen die verdiente Anwendung in der chemischen Technik finden werden, was nach meiner Ueberzeugung bald stattfinden wird, wird auch diese Verbindung mannigfach gebraucht werden.

Von dieser Ansicht ausgehend nahm ich Veranlassung, die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner Versuche mit diesem Salze hier zusammenzustellen.

Darstellung des reinen Salzes. Wenn man das Kieselfluorbaryum durch Fällen eines Barytsalzes mit Kieselflusssäure nach der üblichen Art darstellt, so mengt sich dem Niederschlage sowohl Kieselerde als auch schwefelsaurer Baryt bei, falls die Kieselflusssäure, wie es namentlich bei der käuflichen oft der Fall ist, Kieselerde und Schwefelsäure enthält. Um diese Verunreinigungen zu vermeiden, ist es räthlich, der Kieselflusssäure etwas Barytsalzlösung zuzufügen, nach dem Absetzen des Niederschlages zu filtriren und sich des Filtrates zur Darstellung des Salzes zu bedienen, da der gebildete Niederschlag die erwähnten Verunreinigungen zurückhält.

Ich wende reines Chlorbaryum an, fälle mit überschüssiger vorher so behandelter Kieselflusssäure und süsse den Niederschlag bis zum Aufhören der Chlorreaction aus.

Krystallisation und Dichte des Salzes. Das Kieselfluorbaryum bildet mikroskopische Krystalle, die so charakteristisch sind, das man diess Salz vor dem Mikroskope nicht leicht mit einem Andern verwechseln kann.

Mässig verdünnte Lösungen von Kieselflusssäure und

Barytsalz bleiben anfänglich klar, setzen jedoch sehr bald den Niederschlag ab. Dieser besteht aus runden, säulenförmigen Krystallen, welche sich an beiden Enden zu einer Spitze zurunden, wodurch Formen entstehen, welche an den Querschnitt einer Linse erinnern. Die Krystalle sind meist zu zwei, drei und mehr Stück mannigfach verbunden, durchkreuzen sich sehr häufig und bilden oft ziemlich vollkommene Kugeln, an deren Oberfläche die Spitzen emporragen. Man sieht darunter auch Formen, welche den bekannten Gewürznelken ähnlich sehen.

Aus sehr verdünnten Auflösungen setzt sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit ab, und bildet Gestalten, die den beschriebenen ähnlich sehen, nur dass bei den einzelnen Individuen die Längendimension gegen die Breite bedeutend mehr vorherrscht, als bei den bereits beschriebenen Krystallen, wodurch sie dünn säulenförmig und schärfer zugespitzt erscheinen.

Aus verdünnten kochendheissen Lösungen bildet sich beim Erkalten ein krystallinisch flockiger Niederschlag, welcher aus dünnen und sehr langen scharf zugespitzten Säulen besteht, welche zumeist büschel- und strahlenförmig verbunden sind.

Grössere und deutlichere Krystalle, als die mikroskopischen sind, zu erhalten, gelang mir selbst durch sehr langsames Eindampfen einer ansehnlichen Menge der wässrigen Lösung nicht.

Die *Dichte* des Salzes wurde theils mittelst der gesättigten wässrigen Lösung, theils mittelst Petroleum bestimmt, und hierzu das fein zerriebene getrocknete Salz verwendet.

Die vollständige Austreibung der hartnäckig anhaftenden Luftbläschen verursachte viele Mühe. Die Dichte des Kieselfluorbaryums an 10 Grm. mittelst der wässrigen Lösung bei 21° C. bestimmt, Wasser von 21° C. gleich 1 gesetzt, wurde zu 4,2794; mittelst Petroleum an 5½ Grm. des Salzes bestimmt zu 4,2741 (21° C.) befunden.

Löslichkeit in Wasser. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser von gewöhnlicher Temperatur wurde zuerst von Prof. R. Fresenius durch Eindampfen von 84,82 Grm.

der gesättigten Lösung bestimmt, und in 2 Versuchen gefunden, dass 1 Theil Salz 3392 und 3802 Theile Wasser zur Lösung erforderte. Ein ganz ähnliches Resultat ergaben meine Versuche, wobei 250—500 Grm. der Lösung verwendet wurden.

Die Lösung wurde durch Kochen des Kieselfluorbaryums mit Wasser, Erkaltenlassen und mehrstündigem Stehen bei der Versuchstemperatur, wobei zeitweilig umgeschüttelt wurde, bereitet.

Der Salzgehalt der filtrirten Lösung wurde theils *acidimetrisch*, worüber später das Nähere, theils durch Fällung als schwefelsaurer Baryt ermittelt.

Die gesättigte Lösung ergab bei 21° C. eine Dichte von 1,00023, sie schmeckt und reagirt deutlich sauer. Für die bei 21° C. gesättigten Lösungen verschiedener Bereitung ergab sich so bei 4 Versuchen das Löslichkeisverhältniss 1 : 3262 : 3289 : 3371 : 3319; für eine bei 17,5° C. gesättigte Lösung fand ich 1 : 3731.

Auch über die Löslichkeit in kochendem Wasser wurden mehrere Versuche angestellt, welche ergaben, dass das Kieselfluorbaryum in kochendem Wasser etwa 3 mal leichter löslich sei, denn 1 Theil Salz erforderte in 3 Versuchen je 1121, 1199, 1205 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Zu dieser Bestimmung wurden mindestens 300 Grm. Lösung verwendet. Hierbei fand ein sehr einfacher Apparat seine vortheilhafte Verwendung, der mir bei ähnlichen Versuchen wiederholt die besten Dienste leistete. Zur Aufnahme der kochend heiss gesättigten und kochend filtrirten Lösung diente ein cylindrisches Glasgefäss von etwa 350 C.C. Capacität mit hohem, weiten Halse. In diesen passt ein vollkommen dichter Kork, der doppelt durchbohrt und allenthalben mit Wachs getränkt ist. Die eine Oeffnung dient zur Aufnahme des Trichters und kann mittelst eines langen ebenfalls mit Wachs getränkten Korkes luftdicht geschlossen werden. Die andre Oeffnung trägt ein kurzes etwa 2 Linien weites ebenfalls seitwärts gelegenes Glasröhrchen, welches mit einem ebenso weiten, etwa 1 Fuss langen Kautschuk-Röhrchen verbun

den ist, das in ein kurzes mit Baumwolle lose gefülltes Glasröhrchen mündet.

Während des Versuchs lasse ich zunächst durch den Trichter, worin ein doppeltes Filter ruht, die kochendheisse Lösung wiederholt passiren, bis er ebenso heiss wird, wobei er mit einer Glasplatte bedeckt gehalten wird.

Ist der gewünschte Zweck erreicht, so wird der Kork in die Flasche eingesetzt und nun in derselben das kochendheisse Filtrat aufgefangen.

Der Trichter wird, wie erwähnt, mittelst einer Glasplatte bedeckt, da sich jedoch auf derselben Wasser verdichtet, welches herunterrinnen könnte, so wurde die Glasplatte zeitweilig gewendet und die nasse nun obenliegende Fläche abgetrocknet.

Das zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Glasgefäss steht während des Versuchs in einem mit kaltem Wasser gefüllten Metallgefäss, welches sich seinerseits ebenfalls in einem mit kaltem Wasser gefüllten Metallgefäss befindet.

Es ist die Einrichtung getroffen, dass während des Versuches in das Metallgefäss stetig kaltes Wasser einfliessen kann, wodurch das Filtrat sehr rasch auskühlt. Hat man eine hinreichende Menge desselben, so lässt man den Trichter abtropfen, dreht ihn dann rasch heraus und verschliesst sogleich die Oeffnung mittelst des bereitgehaltenen Korkes.

Man lässt das kalte Wasser noch so lange zufliessen, bis der Inhalt vollkommen erkaltet ist, was bei dieser Einrichtung schnell stattfindet, trocknet den Apparat sorgfältig ab und bestimmt das Mehrgewicht des vor dem Versuche genau tarirten Apparates.

In Folge der guten Abkühlung gelangt in das Kautschuk-Rohr, welches der verdrängten Luft den Austritt gestattet, nur sehr wenig Wasserdampf, und nie fand ich die Baumwolle benetzt.

Bei Auflösungen solcher Salze, bei denen die Löslichkeit für kleine Temperaturunterschiede merklich differirt, muss der Wasser- oder Oelbad-Trichter Plantamour's verwendet werden.

Löslichkeit in Säuren. Die leichtere Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Säuren wurde für die verdünnte Salzsäure von Prof. Fresenius durch Versuche nachgewiesen.

Auch ich habe einige solche Bestimmungen ausgeführt. In der erhaltenen Auflösung bestimmte ich den Barytgehalt durch Fällung mit Schwefelsäure, welche Bestimmung mit einer Fehlerquelle behaftet ist, weil sich der schwefelsaure Baryt in Säuren merklich löst. Ich suchte diese Fehlerquelle durch Zusatz von etwas Weingeist, den ich nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlags zufügte, zu verringern.

Auf diese Art ergab sich für eine Salpetersäure von 8 p.C. NO_5, dass bei 22° C. 272 Theile derselben 1 Theil Salz aufgenommen hatten, bei derselben Temperatur erforderte 1 Theil Kieselfluorbaryum 448 Theile einer Salzsäure von 4¼ p.C. HCl.

Diese Versuche bestätigen die bedeutende Löslichkeit in Säuren, welche wohl nicht ohne eine wenigstens theilweise Zersetzung des Kieselfluorbaryums stattfindet.

Löslichkeit in Salzlösungen. Auch in vielen Salzlösungen ist das Salz viel löslicher als in Wasser. In dieser Beziehung wurde namentlich das Verhalten gegen Kochsalz und Salmiak untersucht. In den erhaltenen Lösungen wurde beim Kochsalz der Barytgehalt *acidimetrisch*, beim Salmiak als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Von einer *gesättigten kochenden* Chlornatriumlösung forderte 1 Theil Kieselfluorbaryum 563 Theile zur Lösung; von einer *kochenden* 10*prctg.* 349 Gewichtstheile. *In derselben* 10*prctg.* Lösung löste sich *bei* 20° *C.* 1 Theil Kieselfluorbaryum in 2185 Gewichtstheilen auf.

Von einer 5*prctg.* Chlornatriumlösung forderte bei 20° C. 1 Theil Salz 1140 Gewichtstheile.

Beim Erkalten der kochend gesättigten Salzlösungen scheidet sich *Kieselfluornatrium* in verhältnissmässig grossen Krystallchen aus, welche, wie das Mikroskop lehrt, hexagonale, theils durch die gerade Endfläche, theils durch ein Rhomboëder begränzte Säulen sind. Die analysirten Krystalle enthielten keine Spur Baryt.

Dieser Absatz von Kieselfluornatrium findet seine theil-

weise Erklärung in dem Verhalten desselben gegen Salzlösungen, in denen es sich viel schwieriger löst als in Wasser*), auch deutet er darauf hin, dass das Kieselfluorbaryum, zum Theil wenigstens, nicht als solches in der Lösung vorhanden ist.

Versuche mit Salmiaklösung ergaben eine bedeutend grössere Löslichkeit als beim Kochsalz.

So bedarf ein Theil Kieselfluorbaryum von einer bei 22° C. gesättigten Salmiaklösung 306 Gewichtstheile zur Lösung, von einer 15prctg. bei 22° C. 361 Gewichtstheile.

Verhalten gegen Schwefelsäure. Die Zerlegbarkeit des Salzes durch concentrirte Schwefelsäure ist bekannt und wird zu seiner Analyse benutzt. Bringt man es mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung, so wird es ebenfalls zerlegt, langsam beim Stehen in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Wendet man mehr Schwefelsäure an, als zur Zerlegung erforderlich ist, so wird das Kieselfluorbaryum vollständig zerlegt und sämmtliche Kieselflusssäure in Freiheit gesetzt.

Wendet man weniger an, so wird eine der angewandten Schwefelsäure äquivatente Menge Kieselflusssäure frei, wie quantitative Versuche gelehrt haben.

Diess Verhalten kann zur raschen Darstellung der Kieselflusssäure Anwendung finden, wenn man eine Quantität des feinzerriebenen Salzes mit etwa der $\frac{9}{10}$fachen Menge der zur vollständigen Zerlegung erforderlichen Schwefelsäure so lange in der Wärme digerirt, bis das Filtrat keine Spur Schwefelsäure mehr enthält.

Die so gewonnene Säure ist bei Anwendung reiner Materialien bis auf eine geringe Spur von Kieselfluorbaryum chemisch rein.

Verhalten gegen Sulfate. Kocht man das Kieselfluorbaryum mit einer überschüssigen Menge einer Sulfatlösung, so wird die Hauptmasse desselben rasch zersetzt, allein der

*) So nahmen bei 15° C. 100 Grm. gesättigte Kochsalzlösung nur 0,0066 Grm.; 100 Grm. 5prctg. Kochsalzlösung 0,036 Grm. Kieselfluornatrium auf, während 100 Grm. Wasser 0,593 Grm. desselben Salzes bei 15° C. aufgenommen hatten! Ich werde auf den Gegenstand in einer *eigenen Abhandlung* zurückkommen.

gebildete schwefelsaure Baryt schützt einen Theil des unzerlegten Salzes, wohl indem er es einhüllt, so dass eine ganz vollständige Zerlegung auch bei anhaltendem Sieden nur schwierig zu erreichen ist. Gewöhnlich bleiben einige Procent Salz unzerlegt. Von diesem Verhalten lässt sich für die Darstellung von einigen Kieselfluormetallen Gebrauch machen, so kann z. B. aus Kieselfluorbaryum und einer Auflösung des respectiven Sulfats Kieselfluor-Kupfer-Lithium u. s. w. dargestellt werden. Diese Darstellung ist in manchen Fällen vortheilhafter als die gewöhnliche, da sie die Anwendung der Sulfate gestattet.

Verhalten gegen kohlensaures Kali und Natron. Kocht man das Kieselfluorbaryum mit einer überschüssigen Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, wie schon die starke Entwickelung von Kohlensäure nachweist. Hat die Zerlegung stattgefunden, was sich an der aufhörenden Kohlensäureentwickelung zu erkennen giebt, und wird jetzt der Rückstand untersucht, nachdem man ihn abfiltrirt und gut ausgesüsst hat, so findet man, dass er sich in Essig- oder Salzsäure unter Kohlensäureentwickelung und mit Zurücklassung von Kieselerde auflöst und demnach wie ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und Kieselerde verhält. Kocht man jedoch nach dem Abgiessen der zuerst verwendeten Auflösung des kohlensauren Alkalis einige Mal mit frischen Mengen, so wird die Kieselerde bis auf geringe Spuren aufgelöst, der Rückstand löst sich nun in Säuren klar auf und ist fast reiner kohlensaurer Baryt.

An diesem Orte sei auch bemerkt, dass eine Auflösung des Kieselfluorbaryums in Wasser beim Eindampfen in einer Glasschale das Glas stellenweise ätzt.

Verhalten beim Glühen für sich und mit Salmiak. Das Kieselfluorbaryum wird bekanntlich beim Glühen leicht zersetzt, indem Fluorbaryum zurückbleibt. Hierbei setzt sich an den Wänden und dem Deckel des Platintiegels Kieselerde ab, welche so fest sitzt, dass sie nur durch chemische Mittel beseitigt werden kann, und diess geschieht am einfachsten mittelst eines Gemenges von Flussspath und Schwefelsäure beim Erwärmen.

Da das Fluorbaryum am Tiegel nicht haftet, sondern eine lockere Masse bildet, die leicht ohne Verlust gesammelt werden kann, so benutzte ich diess Verhalten zur Gewichtsbestimmung. 1 Grm. scharfgetrocknetes Kieselfluorbaryum (das lufttrockene enthielt 0,6 p.C. Wasser) hinterliess 0,6257 Grm. Fluorbaryum, während die Theorie (Si = 14), 0,6275 Grm. verlangt. Mit Salmiak gemengt erhitzt, wird es seiner Hauptmasse nach leicht in Chlorbaryum verwandelt, allein selbst bei wiederholter Behandlung mit Salmiak erfolgt eine vollständige Umwandlung nur sehr schwierig. Der Tiegel bleibt hierbei vollkommen blank.

1 Grm. lufttrocknes Kieselfluorbaryum mit 1 Grm. Salmiakpulver innig gemengt und erhitzt, hinterliess 0,699 Grm. Rückstand, derselbe wiederholt mit dem halben Volum Salmiakpulver innig und vorsichtig gemengt hinterliess Rückstand: 0,706, 0,716, 0,722, 0,729, 0,734, 0,739, 0,739 Grm. Der Theorie zu Folge sollte 0,74541 Grm. Chlorbaryum im Rückstand bleiben, demnach für das verwendete lufttrockne Salz mit 0,6 p.C. Wasser 0,7409 Grm.

In der That enthielt der obige Rückstand noch ein wenig Fluorbaryum.

0,5 Grm. Kieselfluorbaryum mit 1 Grm. Salmiak erhitzt hinterliess 0,365 Grm. Rückstand anstatt 0,3704; 0,1 Grm. Kieselfluorbaryum mit 1 Grm. Salmiak erhitzt 0,072 Grm. anstatt 0,0741. In allen Fällen enthielt das zurückbleibende Chlorbaryum eine kleine Menge Fluorbaryum, welche durch Behandlung mit durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser ungelöst zurückblieb, und näher untersucht werden konnte.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorbaryums.

Gleich den Kieselfluorverbindungen des Kaliums, Natriums, Lithiums und Hydrogeniums lässt sich auch das Kieselfluorbaryum mittelst titrirter Aetzalkalien genau maassanalytisch bestimmen.

Am leichtesten geht diess bei der wässrigen Auflösung des Salzes, welche, wie bereits erwähnt worden, stark sauer reagirt. Versetzt man sie mit etwas Lakmustinctur und fügt tropfenweise Normallauge hinzu, so bemerkt man, dass

die eintretende alkalische Reaction wiederholt der sauren weicht, und dass man, um die Flüssigkeit bleibend alkalisch zu machen, längere Zeit warten muss.

Hierdurch wird ein Titriren bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschlossen oder doch zum Mindesten nicht angezeigt. Anders verhält es sich mit der kochend heissen Auflösung, hier lässt sich die Wirkung eines jeden Tropfens momentan beobachten, und deshalb ist es nothwendig zu dieser Bestimmung kochend heisse Flüssigkeiten zu verwenden. Der Versuch lehrt, dass die zum Eintritt der bleibend alkalischen Reaction nothwendige Menge Normalalkali der verwendeten Menge Lösung genau proportional ist, wie sich aus den mitzutheilenden Resultaten ergeben wird. Zuvor muss ich jedoch bemerken, dass die verwendete Natronlauge mittelst des Factors 0,8 auf normal berechnet werden musste, ferner dass die Ausflussspitze der Bürette so gewählt war, dass 1 C.C. 40 Tropfen entsprach, was sehr bequem ist und die Genauigkeit der Analyse fördert.

Hiernach sind die mitzutheilenden Zahlen zu beurtheilen.

Das Kieselfluorbaryum wird in seiner Lösung durch die Natronlauge in folgender Art zerlegt:

$$BaFl, SiFl_2 + 2NaO = BaFl + 2NaFl + SiO_2.$$

Die vollständig stattgefundene Zerlegung lässt sich an der eben eingetretenen und beim Kochen bleibenden alkalischen Reaction beurtheilen.

Da $BaFl, SiFl_2 = 139{,}6$ zu seiner Zerlegung 2 Aeq. Natron fordert, so ergiebt sich für 1 C.C. Normalnatronlauge der Factor $= 0{,}0698 = \frac{0{,}1396}{2}$.

Zu den Versuchen diente eine kalt gesättigte Kieselfluorbaryumlösung, welche, wie durch Eindampfen und durch Fällung als schwefelsaurer Baryt ermittelt worden, in 250 C.C. 0,076 Grm. $BaFl, SiFl_2$ enthielt.

Hiervon forderten C.C.		CC. Normalnatron,	entsprechend Kieselfluorbaryum		anstatt	
Kieselfluorbaryumlösung.	10	0,04	0,0028	Grm.	0,003	Grm.
	20	0,08	0,0056	„	0,006	„
	30	0,13	0,0091	„	0,009	„
	50	0,217	0,0151	„	0,0152	„
	250	1,09	0,076	„	0,076	„
	250	1,09	0,076	„	0,076	„

Wie diese Versuchsreihe zeigt, sind die gewonnenen Resultate sehr befriedigend.

Das gebildete Fluorbaryum bleibt grösstentheils in der Flüssigkeit gelöst.

Die acidimetrische Bestimmung des festen Salzes bot anfänglich sehr viele Schwierigkeiten dar, da sich dasselbe in Folge seiner cohärenten Beschaffenheit auch bei längerem Sieden mit der entsprechenden Wassermenge äusserst langsam auflöst.

Wollte man jedoch titriren, ehe alles Salz aufgelöst ist, so schlägt sich Fluorbaryum nieder, welches das ungelöste Salz einhüllt, wodurch sehr leicht falsche Resultate erhalten werden können. Man bemerkt nämlich in derartigen Fällen, wo der Versuch vollendet zu sein scheint, dass nach stundenlangem Stehen zu Folge einer allmählichen Auflösung des eingehüllten Kieselfluorbaryums, die Reaction wieder deutlich sauer wird.

Später versuchte ich die Behandlung des Kieselfluorbaryums mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron oder Kali bei Siedhitze, wodurch neben schwefelsaurem Baryt die entsprechenden, bei weitem löslicheren Kieselfluormetalle gebildet werden, was an der Acidität nichts ändert.

Allein die Gegenwart des schwefelsauren Baryts macht die Sache nur ärger, indem derselbe namentlich bei grösseren Mengen von Kieselfluorbaryum, immer einige p.C. (meist 3—7 p.C.) desselben vor der Zerlegung schützt.

Dieser Uebelstand macht es selbst räthlich, eine von Sulfaten freie Normallauge zum Titriren anzuwenden.

Um zu einem befriedigenden Ziele zu gelangen, versuchte ich schliesslich, etwa 1 Jahr später, gestützt auf die Erfahrungen über die leichtere Löslichkeit des Salzes in den heissen Lösungen vieler Neutralsalze, die Anwendung einiger derselben, und diess mit dem besten Erfolge.

Obgleich zu diesem Zwecke mehrere Neutralsalze dienen könnten, so blieb ich bei der Anwendung des Chlornatriums stehen, weil man sich dasselbe in vielen Sorten von *Sal gemmae* leicht und vollkommen rein verschaffen kann.

Ich verfahre in folgender Art. Das zu bestimmende

Kieselfluorbaryum wird mit etwa seinem 400fachen Gewichte einer bereit gehaltenen etwa 5proc. Salzlösung übergossen und gekocht, und der heissen Flüssigkeit die Normallauge tropfenweise bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zugefügt.

Der Versuch ist vollendet, wenn die Reaction auch bei einigem Kochen alkalisch bleibt, und empfiehlt sich zur Anstellung desselben eine recht weisse Porcellanschale am besten. Man kann auch überschüssige Normallauge verwenden und den Ueberschuss mit gleichwerthiger Salzsäure hinwegnehmen.

Die besten Resultate erhält man bei kleineren Mengen bis zu 1 Grm., da man bei grösseren Salzmengen zu viel Salzlösung nehmen muss, was bekanntlich schon an sich keinen scharfen Farbenübergang zulässt, und weil ferner bei grösseren Mengen ein ansehnlicher flockiger Niederschlag von Fluorbaryum entsteht, welcher durch mitgerissenen Farbstoff blau gefärbt erscheint, und die Reaction minder deutlich macht.

Der Versuch muss aus diesen Gründen so geleitet werden, dass das gebildete Fluorbaryum in der salzigen Flüssigkeit fast vollständig gelöst bleibt, was man erforderlichen Falles durch Zusatz von Wasser oder Salzsäure erreichen kann.

Es folgt nun eine Versuchsreihe.

Genommen $BaFl, SiFl_2$.	Verbraucht Normalnatron.	Demnach erhalten Salz.
Grm.	C.C.	Grm.
0,005	0,69	0,0048
0,015	0,217	0,0151
0,020	0,283	0,0197
0,049	0,71	0,0488
0,049	0,69	0,0481
0,099	1,38	0,0983
0,100	1,433	0,0999
0,193	2,76	0,1926
0,495	7,078	0,4941
0,495	7,078	0,4941
0,904	14,24	0,9939

Die beschriebene Methode lässt sich zur Analyse vieler Barytsalze anwenden, indem man den Baryt mittelst reiner

Kieselflusssäure bei Weingeistzusatz fällt und den Niederschlag mit Weingeist aussüsst.

Natürlich fordert die Anwendung dieser Methode die Abwesenheit solcher Stoffe, welche mitgefällt werden könnten, namentlich der Alkalien.

Bei dem Versuche muss das Filter in der Schale ausgebreitet werden, damit sich der Niederschlag leicht auflösen könne.

Als 1 Grm. reines krystallisirtes Chlorbaryum zu 100 C.C. der wässrigen Lösung aufgelöst wurde, und gemessene Antheile der Lösung in dieser Art gefällt und titrirt wurden, erhielt ich folgende Resultate:

10 C.C. der Lösung erhielten 1,63 C.C. Normalnatron, entsprechend 0,0995, anstatt 0,10 Grm.

20 C.C. der Lösung erhielten 3,24 C.C. Normalnatron, entsprechend 0,1977 anstatt 0,20 Grm.

50 C.C. der Lösung erhielten 8,229 C.C. Normalnatron, entsprechend 0,5022 anstatt 0,50 Grm.

Da $BaCl + 2HO = 122{,}06$, so ist der Factor für 1 C.C. Normalnatron $= 0{,}06103 = \frac{0{,}12206}{2}$.

Anwendungen des Kieselfluorbaryums. Diese sind bisher sehr beschränkt und von einigen derselben war bereits die Rede, nämlich von denen zur Darstellung einiger Kieselfluormetalle und der Kieselflusssäure.

Eine Auflösung des Kieselfluorbaryums in Wasser ist eines der besten Mittel, um in den Lösungen der Kieselfluormetalle und der Kieselflusssäure einen Gehalt an Schwefelsäure nachzuweisen, sie ist selbst den gebräuchlichen Strontiansalzlösungen vorzuziehen, weil der schwefelsaure Strontian in sauren Flüssigkeiten bedeutend löslicher ist, als das entsprechende Barytsalz, so dass er in sehr sauren Lösungen kleine Mengen von Schwefelsäure leicht übersehen lässt. Von technischen Anwendungen vollends ist kaum die Rede, schon deshalb, weil das Salz bisher zu hoch zu stehen kommt, da die Kieselflusssäure bisher nur im Kleinen dargestellt wird. Sobald diese Säure einmal im Grossen dargestellt, und demnach billig werden wird, während sie jetzt sehr theuer ist, wird auch das Kieselfluor-

baryum billig und der technischen Anwendung fähig werden. Den Vorschlag, Kieselfluorbaryum neben einigen anderen Kieselfluorverbindungen zur Glasfabrikation zu verwenden, halte ich, abgesehen von Anderem, schon wegen der lästigen Entwickelung von Fluorkieselgas beim Schmelzen, für verfehlt.

Prag, den 11. August 1865.

IV.

Bestimmung der Löslichkeit der Salze bei bestimmten Temperaturen.

Es ist bekanntlich bei Löslichkeitsbestimmungen schwierig, eine bestimmte Temperatur während längerer Zeit constant zu erhalten. Alluard (Compt. rend. t. 59, p. 500) hat einen Apparat construirt, mit welchen man leicht constante Temperaturen zwischen 30 und 300° erhalten kann.

Dieser Apparat besteht aus einem Gefässe, in dessen Deckel vier eiserne Röhren von 27 Centim. Länge und 24 Mm. Weite so angebracht sind, dass sie in das Gefäss hineinragen, und ausserdem ist das Gefäss mit einem Kühlapparat versehen, durch welchen die condensirte Flüssigkeit wieder in dasselbe zurücklaufen kann. Das Gefäss wird mit einer Flüssigkeit gefüllt und diese zum Sieden erhitzt, während man in die Röhren, welche unten geschlossen, oben offen sind, Oel giesst. Da diese Röhren in ihrer ganzen Länge von dem Dampf der siedenden Flüssigkeit umgeben sind, so können sie als Oelbäder benutzt werden, die constante aber etwas niedrigere Temperatur haben, als die siedende Flüssigkeit.

Es sei damit z. B. die Löslichkeit des Weinsteins bei 50° zu bestimmen. Man füllt das Gefäss alsdann mit 2 Liter Schwefelkohlenstoff und bringt denselben bei einem etwas geringeren Druck als den atmosphärischen zum Sieden, so dass man in den Oelbädern ungefähr 51° erhält. In jedes dieser Bäder bringt man ein Probirröhrchen und ver-

schliesst eine derselben mit einem Kautschukstöpsel, durch welchen zwei Glasröhren gehen, von denen die eine bis 2 Centim. am Boden reicht und zum Decantiren der Flüssigkeit dient, während die andere mit einem Kautschukballon verbunden ist, durch dessen Zusammendrücken die Flüssigkeit verdrängt werden kann.

Nun bereitet man eine kochende und gesättigte Lösung von Weinstein und füllt damit, wenn dieselbe bis ungefähr 70° erkaltet ist, 2 der Probirröhren an. Wenn nun nach 2—3 Stunden ein eingesenktes Thermometer zeigt, dass die Lösung bis 50° abgekühlt ist, so decantirt man rasch die Flüssigkeit in eine der beiden anderen im Oelbad gleichfalls auf 50° erwärmte Röhre und überlässt das Ganze einer halbstündigen Ruhe. Nach dieser Zeit bringt man durch Zusammendrücken des Kautschukballons, ohne die Röhre aus dem Oelbade zu nehmen, einen Theil der Flüssigkeit in ein tarirtes und verschliessbares Gefäss und bestimmt durch Verdampfen der gewogenen Flüssigkeit die Menge des darin gelösten Körpers.

Man erhält durch dieses Verfahren ohne Filtriren eine vollkommen klare Flüssigkeit, welche genau für die bestimmte Temperatur gesättigt, niemals aber übersättigt ist, weil man nur Flüssigkeiten verwendet, aus welchen sich schon Krystalle ausgeschieden haben. Auch vermeidet man dadurch den Fehler, nicht vollkommen gesättigte Flüssigkeiten anzuwenden, wie man sie oft erhält, wenn man die Salze nur mit Wasser zusammenstehen lässt. So erhält man z. B. durch Uebergiessen von krystallisirtem chromsauren Kali mit sehr wenig Wasser nach 2 oder 3 Stunden, ja selbst nach 24 Stunden noch keine vollkommen gesättigte Lösung.

Auf diese Weise hat der Verf. die Löslichkeit nachfolgender Körper bestimmt, von deren Reinheit er sich durch genaue Versuche überzeugte und theils durch Wägung der getrockneten Abdampfungsrückstände, theils durch Analyse die folgenden Zahlen gefunden.

Grad Cels.	Neutrales chromsaures Kali.	Neutrales schwefelsaur. Ammoniak.	Chlorammonium.	Doppeltchroms. Kali.	Doppelt-oxalsaures Kali.	Doppelt-weinsaures Kali.	Krystallisirte Oxalsäure.	Oxalsäure, ohne Krystallwasser.
bei 0	58,90	71,00	28,40	4,6	2,2	0,32	5,2	3,6
„ 10	60,92	73,65	32,84	7,4	3,1	0,40	8,0	5,3
„ 20	62,94	76,30	37,28	12,4	5,2	0,57	13,9	10,2
„ 30	64,96	78,95	41,72	18,4	7,5	0,90	23,0	15,9
„ 40	66,98	81,60	46,16	25,9	10,5	1,31	35,0	22,8
„ 50	69,00	84,25	50,60	35,0	14,8	1,81	51,2	32,1
„ 60	71,02	86,90	55,04	45,0	20,5	2,40	75,0	44,5
„ 70	73,04	89,55	59,48	56,7	27,1	3,20	117,7	63,5
„ 80	75,06	92,20	63,92	68,6	34,7	4,50	204,7	92,8
„ 90	77,08	94,85	68,36	81,1	42,9	5,70	345,0	120,0
„ 100	79,10	97,50	72,80	94,1	51,5	6,90	Die Säure schmilzt in ihrem Krystallwasser.	
„ 110	—	—	77,24	—	—	—		

Der atmosphärische Druck betrug bei diesen Versuchen 718 Mm. Die Löslichkeit bei 0° wurde stets mit Sorgfalt in schmelzendem Eis bestimmt und bei niedrigen Temperaturen immer mit so viel Lösung gearbeitet, dass mindestens 1 Grm. Salz darin gelöst war. Die Lösungen der Oxalsäure wurden durch Titriren analysirt und die Menge der Säure ohne Krystallwasser (C_2O_3, HO) durch Rechnung bestimmt. Dabei macht der Verf. darauf aufmerksam, dass sich Lösungen von Oxalsäure schon unter 100° unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzen.

Endlich hat der Verf. auch noch die Siedepunkte einiger gesättigter Salzlösungen bestimmt mit einem Thermometer, an welchem der Siedepunkt des Wassers nahe dem Quecksilbergefäss lag, und welches so in die oberste Schicht der Flüssigkeiten eingetaucht wurde, dass durch geringes Neigen die ganze Quecksilbersäule untertauchte. Die Flüssigkeiten enthielten überschüssiges Salz und waren in vollem Sieden bei einem Druck von 718 Mm.

Es siedet eine gesättigte Lösung von saurem weinsauren Kali bei 99,6° C.

Es siedet eine gesättigte Lösung von saurem oxalsauren Kali bei 102,9° „

Es siedet eine gesättigte Lösung von saurem chromsauren Kali bei 103,4° „

Es siedet eine gesättigte Lösung von neutralem chromsauren Kali bei 104,2° „

Es siedet eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei 107,2° C.
Es siedet eine gesättigte Lösung von Chlorammonium bei 115,8° „

V.

Ueber ein vermeintlich neues Kupfermineral aus Chili.

Von
G. L. Ulex.

Unter den aus Chili eingeführten Kupfererzen, die in dem Elbhüttenwerk auf Steinwörder, Hamburg gegenüber, Schiffsladungenweise verschmolzen werden, befanden sich Stufen von büschelförmig strahliger und fasriger Structur und schwärzlich grüner und brauner Farbe, welche sich unter die bisher bekannt gewordenen Kupfermineralien nicht einreihen liessen, und so viele Eigenthümlichkeiten darboten, dass man es mit einer neuen Species zu thun zu haben glaubte.

Da die Krystallnadeln sehr fein und verwachsen und von ihrer Umgebung schwer zu trennen sind, so kann man weder ihre Winkel messen, noch ihr spec. Gew. übereinstimmend feststellen; letzteres schwankt zwischen 3,1—3,4. Härte 5.

Vor dem Löthrohr schmelzen sie zu einem leberbraunen Glase.

Mit Säuren übergossen: schwache Entwickelung von Kohlensäure, im Uebrigen nur theilweise Löslichkeit.

Im *gepulverten* Mineral wurden nachgewiesen: Schwefel, Chlor, Kieselerde, Borsäure, Thonerde, Eisen- und Kupferoxyd, Magnesia, Kalk, Natron und Kali.

Die Gewichtsverhältnisse variirten: Kieselerde 20—24 p.C., Kohlensäure $\frac{1}{2}$—4 p.C., Thonerde 20—25 p.C., Eisenoxyd 6—8 p.C., Kupferoxyd 25—35 p.C., sie liessen keine rationelle Deutung zu.

Einfacher gestalteten sich die Verhältnisse, wenn man

das Mineral *ungepulvert*, also in Stücken der Analyse unterwarf.

Dann löste kalte verdünnte Salpetersäure fast nur kohlensauren Kalk und kohlensaures Kupferoxyd. Durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure konnte man ausser Kupferoxyd, namentlich Eisenoxyd entfernen, und zurück blieben die in der Säure unlöslichen Krystallnadeln, welche die Eigenthümlichkeit des Minerals wesentlich bedingen.

Diese Nadeln für sich zerlegt, zeigten folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	39,6 p.C.
Borsäure	7,5 „
Thonerde	35,5 „
Eisenoxyd	7,2 „
Magnesia	4,3 „
Kalk	2,2 „
Natron	1,6 „
Kali	0,3 „
Verlust	1,8 „
	100,0 p.C.

Die Krystalle sind demzufolge *Eisen-Magnesia-Turmalin*, mit welchem auch die physikalischen Verhältnisse übereinstimmen.

Die gefundenen Stufen müssen demnach als ein veränderliches feinkörniges Gemenge von Atacamit und Malachit, von Rotheisenstein und Kalkspath betrachtet werden, welches von Turmalinkrystallen durchwachsen ist, und die Zwischenräume der Letzteren ausfüllt. Ausserdem findet man hin und wieder kleine Partien Bunt- und Rothkupfererz eingesprengt.

Nachdem ich die Verhältnisse der eben beschriebenen Stufen glücklich entwirrt hatte, fiel mir die Beschreibung eines neuen Kupfer-Minerals in die Hände, welches Domeyko nach seinem Fundort Taltal in der Wüste Atacama, *Taltalith* genannt hat. Vergleicht man dieselbe mit den eben von mir gemachten Angaben, so ist kaum zu bezweifeln, dass man es mit einem und demselben Gegenstande zu thun hat. Es heisst nämlich vom Taltalith: schwarz bis bräunlichschwarz, seiden- bis glasglänzend, lange krystallinische Fasern mit Atacamit und Kupferglanz durchsprengt bildend.

Domeyko fand darin:

Kupferoxyd	44,5
Kalk	2,4
Magnesia	0,8
Thonerde	16,2
Eisenoxyd	11,3
Kieselerde	20,8
Chlor	0,7
Glühverlust	2,5

Da Domeyko das Mineral für ein durchaus homogenes hält, so berechnet er nach Abzug des Chlors als Atacamit die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Cu}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\} 6\ddot{Si} + 2\left\{\begin{matrix}\ddot{Al}_2\\ \ddot{Fe}_2\end{matrix}\right\}\ddot{Si};$$

meint aber doch, es sei wünschenswerth, dass die Analyse mit reinem Material wiederholt werde.

Nach meiner Ansicht haben wir es beim Taltalith mit Turmalinkrystallen zu thun, die in einer Grundmasse von Rotheisenstein, Kalkspath und verschiedenen Kupfermineralien eingebettet sind.

VI.

Zur Bestimmung des Kalks als Aetzkalk.

Von

Franz Štolba in Prag.*)

Die Mittheilungen des Herrn J. Fritzsche über die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1864, zweites Heft, sowie in dies. Journ. **93**, 335, veranlassen mich, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand hiermit ebenfalls zu veröffentlichen, da ich mich mit demselben vielfach beschäftigt habe.

Während sich Herr J. Fritzsche zu seinen Versuchen einer Gaslampe bediente, welche aus sechs in einem Kreise von 112 Mm. Durchmesser stehenden Bunsen'schen Brennern bestand, wende ich zu demselben Zwecke eine

*) Aus Dingler's Journ. vom Verf. mitgetheilt.

gewöhnliche einfache Bunsen'sche Gaslampe an, da dieselbe bei Beobachtung gewisser Vorsichten, von denen gleich Erwähnung geschehen wird, zu demselben Zwecke vollkommen ausreicht. Zunächst kommt es darauf an, die Hitze der Gasflamme gehörig zusammenzuhalten, und diess geschieht, wenn man die Flamme durch einen eisernen oder thönernen Schornstein leitet, auf welchen der Platintiegel im Platintriangel aufgesetzt wird, was schon von Erdmann und Anderen empfohlen wurde. Will man eine Quantität kohlensauren Kalkes ätzend brennen, welche 1 Grm. nicht übersteigt, so erhitzt man den Platintiegel 10—15 Minuten lang im vollen Gasstrome und kehrt hierauf mittelst eines Platindrähtchens, welches am Ende passend gebogen ist, den lose zusammenhängenden Kuchen der Art um, dass die Theile, welche früher oben waren, nun auf den Boden zu liegen kommen. Man glüht abermals 10—15 Minuten, lässt erkalten und wägt. Meine Versuche ergaben mir, dass bei den erwähnten Quantitäten der Kalk vollkommen ätzend gebrannt war; denn wurde abermals geglüht, so wurde das Gewicht constant gefunden, und beim Auflösen in Salzsäure entwickelte sich keine Spur von Kohlensäure.

Es versteht sich übrigens von selbst, dass der Versuch nicht früher als vollendet angesehen werden kann, als bis nach nochmaligem Glühen das Gewicht constant befunden wird.

Bei Quantitaten von 1—2 Grm. kohlensauren Kalks, wird, wenn man auf angegebene Art verfährt, derselbe nicht leicht vollständig ätzend gebrannt, weil er eine zu hohe Schicht bildet, durch welche wegen ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit die Hitze einer einfachen Bunsen'schen Lampe nicht hinreichend kräftig wirkt. In diesem Falle hilft man sich jedoch leicht, wenn man den kohlensauren Kalk *gleichförmig am Boden und an den Seiten des Platintiegels vertheilt*, so dass er sich bis auf einige Linien dem Rande des Platintiegels nähert. Es geschieht diess am Besten mittelst eines glatten, unten abgerundeten Glasstäbchens, mittelst dessen man vorsichtig und unter Vermeidung jeglichen Verlustes den kohlensauren Kalk an den Wänden

des Platintigels anhäuft und durch sanftes Drücken vor dem Zusammenfallen bewahrt.

Die am Glasstäbchen befindlichen Theilchen können mittelst eines Platindrähtchens abgelöst, oder an einem etwa ¼ Quadratzoll grossen Streifen von schwedischem Filtrirpapier durch sanftes Drehen des Glasstäbchens abgelöst werden, worauf man den Streifen am Deckel verbrennt.

Der Tiegel wird mit seinem Deckel bedeckt und anfänglich vorsichtig angewärmt, um jedes Stäuben zu verhüten. Hierauf wird 15—20 Minuten möglichst stark geglüht, erkalten gelassen und der Tiegel gewogen, worauf man nochmals etwa 10 Minuten lang glüht und dann wägt. Bei meinen Versuchen reichte die angegebene Zeit zum Aetzendbrennen vollkommen aus.

Um Quantitäten, welche über 2 Grm. betragen, ätzend zu brennen, würde ich das Gasgebläse anwenden, denn in diesem Falle würde die Operation mit der einfachen Bunsen'schen Gaslampe nicht allein langwierig, sondern auch, da man bei grösseren Quantitäten gezwungen ist, den Tiegelinhalt *einige Mal* gleichförmig zu mengen und eben so oft aufzuhäufen, sehr leicht ungenau werden.

Uebrigens hat man bei den meisten Analysen nur Quantitäten unter 2 Grm. kohlensauren Kalks zu bestimmen, so dass das angegebene Verfahren fast in allen Fällen ausreicht.

Eine andere Frage ist freilich die, ob bei dieser Bestimmung des Kalks als Aetzkalk, mag sie nun mittelst der gewöhnlichen Gaslampe oder mittelst des Gasgebläses ausgeführt werden, die Anwendung des Gases nicht zu einer Fehlerquelle werde.

Da fast alles Leuchtgas bei seiner Verbrennung mehr oder weniger schweflige Säure entwickelt, die durch Gasdiffusion mit dem Tiegelinhalte in Berührung kommt, so ist es wahrscheinlich, dass sich hierbei schwefligsaurer Kalk, oder durch Reduction desselben Schwefelcalcium bilden können, wodurch eine derartige Bestimmung, statt genauer wie die gewöhnliche als kohlensaurer Kalk, nur ungenauer werden würde. Wiewohl ich bei meinen Versuchen, zu welchen das Prager Leuchtgas diente und wobei die Glü-

hungen längstens 40 Minuten dauerten, eine Bildung derartiger Producte nicht wahrnehmen konnte, so muss ich hier doch nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass man vor Anwendung dieser Methode sich durch besondere Versuche überzeuge, ob sich beim längeren Glühen reinen kohlensauren Kalks derartige Producte nicht bilden, was gewiss bei manchem Leuchtgas der Fall sein, so dass eine derartige Bestimmung nicht mehr so genau sein wird.

Früher, ehe ich mich zu derartigen Bestimmungen der mittelst eines Schornsteins verstärkten Hitze der Bunsen'schen Lampe bediente, pflegte ich die Austreibung der Kohlensäure in folgender Art zu erleichtern:

Der Tiegelinhalt wurde 10—15 Minuten lang möglichst stark geglüht und hierauf erkalten gelassen. Nach vollständigem Erkalten wurde der Tiegel schief gestellt und mittelst eines Glasstäbchens so viel *Wasser* in Form feiner Tropfen einfallen gelassen, dass der Tiegelinhalt *gleichförmig* befeuchtet wurde. Der durch das Brennen gebildete Aetzkalk verband sich mit dem Wasser zu Kalkhydrat, wodurch sich die Masse bedeutend erhitzte.

Mehr Wasser als angegeben anzuwenden, erwies sich als zweckwidrig.

Der Tiegel wurde nun mit seinem Deckel bedeckt und in eine gleiche Höhe mit der möglichst kleinen Flamme des Bunsen'schen Brenners gebracht und mittelst derselben der übergreifende Theil des Deckels erhitzt, so dass sich der Tiegel von oben nach unten erwärmte, das Austrocknen so allmählich von Statten ging und jeder Verlust vollständig vermieden wurde.

Der trockne Inhalt wurde hernach eben so lange heftig geglüht.

Da das Kalkhydrat sein Wasser nur in der Rothgluth vollständig abgiebt und Wasserdampf erfahrungsgemäss die Austreibung der Kohlensäure ungemein erleichtert, so wurde in dieser Art der gewünschte Zweck auch bei etwas niederer Temperatur erreicht.

Dieses Verfahren giebt bei kleineren Quantitäten sehr genaue Resultate, und man kann bei Anwendung der be-

schriebenen Vorsicht mehrmals befeuchten, glühen und wägen, und wird das Gewicht constant finden.

Bei grösseren Quantitäten jedoch findet eine so bedeutende Erhitzung statt, dass die entweichenden Dämpfe leicht Kalktheilchen mit sich reissen, wodurch die Bestimmung ungenau wird.

Gegenwärtig wende ich, wie erwähnt, dieses Verfahren nicht mehr an, da man bei Benutzung eines Mantels das lästige und zeitraubende Eintrocknen ganz erspart, und auch bei grösseren Quantitäten genaue Resultate erhält.

Wohl aber lässt sich die Methode zur Darstellung mehrerer Grammen völlig reinen Aetzkalks anwenden, wenn man in angegebener Art verfährt und vor dem jedesmaligen Glühen den Tiegelinhalt durch Verreiben in einer Achatreibschale gleichförmig vermengt, damit alle Theile nach und nach mit den heissesten Stellen in Berührung kommen. Das Glühen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Wasser gelöscht und in Salzsäure eingetragen, nicht mehr braust.

VII.

Ueber die Bestimmung des in einem Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun enthaltenen Kalialaunes.

Von

Franz Štolba in Prag.*)

Obgleich der Kalialaun, welcher früher ausschliesslich dargestellt wurde, in den meisten Fällen durch den billigeren Ammoniakalaun ersetzt werden kann und auch ersetzt wird, so giebt es doch einige Fälle, wo der Käufer ausdrücklich möglichst reinen Kalialaun verlangt. So war z. B. vor Kurzem hier in Prag grosse Nachfrage nach Kalialaun; die hier im Handel vorkommenden Sorten wurden auf einen Ammoniakgehalt sorgfältig geprüft, und da

*) Aus Dingler's Journ. vom Verf. mitgetheilt.

alle viel Ammoniak enthielten, so wurde in einer chemischen Fabrik reiner Kalialaun bestellt.

Bei dem Umstande, dass selbst der reinste im Handel vorkommende Kalialaun Spuren von Ammoniak enthält, die er bei seiner Bereitung oder bereits fertig aus der Luft anzieht, ferner dass wir auf Ammoniak sehr empfindliche Reactionen besitzen, entscheidet eine qualitative Prüfung auf Ammoniak nichts, und eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks liefert keine sicheren Resultate, da der Ammoniakalaun nur 3,77 p.C. Ammoniak enthält und 1 Gewichtstheil Ammoniak ungefähr 26 Gewichtstheilen Ammoniakalaun entspricht, sich sonach jeder Fehler in der Bestimmung des Ammoniaks 26 Mal multiplicirt, falls man aus dem gefundenen Gehalte an Ammoniak auf die Menge des Ammoniakalauns schliessen wollte.

Bessere Resultate liefert bei der Untersuchung eines Gemengs von Kali- und Ammoniakalaun die Bestimmung des Kalis, da der Kalialaun 9,96 p.C. Kali enthält, und demnach 1 Gewichtstheil Kali sehr nahe 10 Gewichtstheilen Kalialaun entspricht.

Wollte man jedoch die Bestimmung des Kalis auf gewöhnliche Art ausführen, so wird sie nicht allein umständlich und zeitraubend, sondern leicht ungenau, da man erst die Thonerde abscheiden muss, welche sehr gern Kali zurückhält. Es lässt sich jedoch das Kali im Kalialaun sehr rasch und recht genau bestimmen, wenn man es mit Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln als *Kieselfluorkalium* fällt, sammelt und titrirt.

Ehe ich das von mir hierbei befolgte Verfahren und die gwonnenen Resultate näher beschreibe, ist es jedoch erforderlich zu untersuchen, ob ein Verfahren, welches auf die Bestimmung des Kalis ausgeht, zur Analyse eines derartigen Alaungemenges auch statthaft sei.

Die Erfahrung lehrt, dass die im Handel vorkommenmenden Alaunsorten sehr rein sind, indem sie mit Ausnahme derjenigen Oxyde, welche sich als isomorph vertreten können, nur Spuren anderer Stoffe enthalten.

Von diesen Oxyden, welche ihre Analoga vertre-

ten können, kommen hier Natron und Eisenoxyd in Betracht.

Enthielte der käufliche Kalialaun auch Natron, so könnte man bei einer Methode, in welcher, wie bei der hier befolgten, das Natron ebenfalls gefällt und hernach als Kali verechnet würde, keine genauen Resultate erhalten. Es lehrt jedoch die Erfahrung, dass die käuflichen Kalialaune nur Spuren von Natron enthalten, was in der leichten Löslichkeit des Natronalauns seinen Grund hat, und sich schon an der reinen Flammfärbung der Gasflamme durch einen käuflichen Kalialaun zu erkennen giebt.

Was das Eisenoxyd anbelangt, so ist die Menge desselben aus guten Gründen so gering, dass sie bei den meisten Sorten gar nicht in Betracht kommt.

Da ferner die Alaune innerhalb der durch den Isomorphismus der Oxyde bedingten Grenzen eine constante Zusammensetzung besitzen, so liegt kein Grund vor, der dieses Verfahren bedenklich erscheinen liesse.

Soll nun in einem Alaun der Kaligehalt bestimmt werden und man versetzt die Kieselflusssäure enthaltende Lösung mit Weingeist, um das Kieselfluorkalium vollständig zu fällen, so ist wohl zu berücksichtigen, dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit dem gleichen Volum eines Weingeistes, dessen Alkoholgehalt 80 p.C. übersteigt, so scheidet sich neben dem Kieselfluorkalium eine gelatinös-klebrige Masse aus, welche sich auch in mehr Weingeist nicht auflöst und die Filtration unmöglich macht. Die Masse ist wahrscheinlich schwefelsaure Thonerde, da die Bedingungen zu ihrer Ausscheidung vorhanden sind, indem sie sich bekanntlich in starkem Weingeist nicht auflöst.

Aus diesem Grunde muss man einen Weingeist von geringerem Alkoholgehalt anwenden, und zwar, wenn die Flüssigkeit hernach mit dem gleichen Volum Weingeist versetzt werden soll, einen solchen von 70—74 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt, so dass der Alkoholgehalt hernach 35—37 Gewichtsprocente beträgt. Auch zum Aussüssen

des gefällten Kieselfluorkaliums eignet sich eine Mischung gleicher Volume dieses Weingeistes mit Wasser.

Diess vorausgesetzt, ist das zu befolgende Verfahren etwa das folgende. Man löst mindestens 1 Grm. des zu prüfenden Alaunes in wässriger Kieselflusssäure, welche Auflösung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Ich verwende hierzu meist eine Kieselflusssäure mit 4—5 p.C. ($HFl, SiFl_2$), wende auf je 1 Grm. Alaum 10 C.C. dieser Säure an, und nehme hierzu ein 50 C.C. fassendes Becherglas.

Nur wenn der Alaun viel erdige Theile enthalten sollte, ist es nothwendig, denselben in Wasser zu lösen und das Filtrat zu benutzen.

Die Lösung wird nun mit dem gleichen Volum Weingeist von 70—74 p.C. versetzt und das Gefäss in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingestellt, um die Abkühlung zu begünstigen.

Das Kieselfluorkalium setzt sich bald ab, und man kann 10—15 Minuten später durch ein dichtes, mit dem Auswasch-Weingeist befeuchtetes Filter filtriren. Man sammelt den Bodensalz im Filter, wäscht das Becherglas mit Weingeist aus, und süsst das Kieselfluorkalium so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Mittlerweile erhitzt man in einer geräumigen Porcellanschale etwa 100—200 C.C. Wasser fast zum Kochen und setzt etwas Lakmustinctur zu.

Man spült nun das mit Weingeist ausgesüsste Becherglas innen und an den Rändern mit dem heissen Wasser aus, um nichts von dem durchscheinenden, schwer wahrnehmbaren Kieselfluorkalium zu verlieren, wäscht mit demselben Wasser die etwa benutzte Federfahne aus und fügt dem Wasser das Filter mit dem Kieselfluorkalium zu. Man breitet dasselbe mittelst eines Glasstabes aus, erwärmt noch einige Zeit und lässt nun aus der Bürette so lange Normalkalilauge einfliessen, bis die Reaction *eben alkalisch* geworden ist, was man an dem Eintritte der blauen Färbung und ferner daran erkennt, dass die Einfallstelle des Normalkalis von der anderen Flüssigkeit nicht unterschieden werden kann.

Um die Menge des *Kalis* zu berechnen, multiplicirt man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalkalilauge mit dem Factor 0,02356; um den Kalialaun zu berechnen, mit dem Factor 0,23719.

Wie sich aus letzterem Factor ergiebt, kann man auch zu einer sehr annähernden Berechnung des Kalialauns die gefundene Kalimenge mit 10 multipliciren.

Um das beschriebene Verfahren zu prüfen, habe ich mir reinen Kali- und Ammoniakalaun dargestellt und nach dieser Methode zunächst in dem reinen Kalialaun den Kaligehalt bestimmt; sodann wurden Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun dargestellt, und dasselbe Verfahren versucht. Die gewonnenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

Der Kürze halber bezeichne hier K. A. Kalialaun,
A. A. Ammoniakalaun;
die verwendete Kieselflussäure mit einem Gehalte von 4,5 p.C. ($HFl, SiFl_2$) wurde *stets* in einem Quantum von 10 C.C., und der Weingeist von 72 p.C. Alkoholgehalt ebenfalls in einem Quantum von 10 C.C. angewendet.

Versuchsreihe.

1) 1 Grm. K. A. forderte 4,2 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,098952 Grm. Kali anstatt 0,996 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,9962 Grm., d. h. 99,62 p.C. K. A.

2) 1 Grm. K. A. forderte 4,27 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,1006 Grm. Kali anstatt 0,996 Grm. Kali.
Differenz (+) 0,0013 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 1,0128 Grm., d. h. 101,28 „ „

3) 0,95 Grm. K. A.
0,05 „ A. A.
1,00 Grm., *das ist* 95 *p.C.* K. A. forderte 4 C.C. Normalkalilauge entsprechend 0,09424 Grm. Kali anstatt 0,09462 Grm. Kali.

Differenz (−) 0,00038 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,9487 Grm., d. h. 94,87 p.C. K. A.

4) 0,5 Grm. K. A.
0,5 Grm. A. A.
1,0 Grm., *das ist* 50 *p.C.* K. A. forderte 2,14 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,050418 Gr. Kali anstatt 0,0498 Gr.
Differenz (+) 0,0006 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,5076 Grm., d. h. 50,76 „ „

5) 0,25 Crm. K. A.
0,75 Grm. A. A.
1 Grm., *das ist* 25 *p.C.* K. A. forderte 1,07 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,02521 Gr. Kali anstatt 0,0249 Gr.
Differenz + 0,00030 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,2538 Grm., d. h. 25,38 „ „

6) 0,1 Grm. K. A.
0,9 Grm. A. A.
1,0 Grm., *das ist* 10 *p.C.* K. A. forderte 0,46 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,01084 Kali anstatt 0,00996 Grm.
Differenz + 0,00038 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,1091 Grm., d. h. 10,91 „ „

7) 0,050 Grm. K. A.
0,950 Grm. A. A.
1,0 Grm., *das heisst* 5 *p.C.* K. A. forderte 0,21 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,004948 Grm. Kali anstatt 0,00498 Grm.
Differenz — 0,00032 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,0498 Grm., d. h. 4,98 „ „

8) 0,010 Grm. K. A.
0,090 Grm. A. A.
1,0 Grm., *das heisst* 1 *p.C.* K. A. forderte 0,05 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,001178 Grm. Kali anstatt 0,000996 Grm.
Differenz (+) 0,000182 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,01186 Grm., d. h. 1,18 „ „

Dieser Versuchsreihe muss ich noch Folgendes hinzufügen:

Ich arbeite meist mit einer Kalilauge, welche etwas schwächer ist als normal. Den Titer dieser Kalilauge pflege ich jedes Mal vor den Versuchen entweder mittelst gewogener Quantitäten *reiner Oxalsäure* oder trocknen *reinen Kieselfluornatrium* zu bestimmen.

Die Oxalsäure reinige ich stets durch Sublimation. Sie wird vorher in einer grossen Schale ausgetrocknet und hernach in einem niedrigen Becherglas, welches in einer mit Eisenfeilspähnen gefüllten Eisenschale steht und oben mit einem Kegel von Filtrirpapier bedeckt ist, einer nur sehr allmählich gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Die Oxalsäure sublimirt fast ohne allen Verlust und das Sublimat wird umkrystallisirt.

Versuche, um in dieser Art im Kalichromalaun das Kali, im Natronalaun das Natron zu bestimmen, gaben sehr gute Resultate. Bezüglich des letzteren muss ich jedoch bemerken, dass selbst ein von mir dargestelltes, in zollgrossen Krystallen erhaltenes Präparat, das ich für reinen Natronalaun hielt, nur $\frac{2}{3}$ des theoretischen Natrongehalts enthielt, was auch die Gewichtsanalyse bestätigte. Ob daran der Umstand schuld ist, dass der Natronalaun *schwankende Mengen* von schwefelsaurem Natron enthalten kann, oder was sonst die Ursache ist, wird eine besondere Untersuchung lehren; man vergleiche dessfalls die Angaben von Poussier.

Bezüglich der Begründung des hier beschriebenen Verfahrens verweise ich auf meine Abhandlung: *„die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse“* in dies. Journ. **94**, 24.

VIII.

Ueber die künstliche Bildung einiger krystallisirter Mineralien auf trocknem Wege.

Von

P. Hautefeuille.

(Compt. rend. t. 59, p. 188 u. 698.)

Die von mir früher beschriebene Methode zur Darstellung des Rutil und Brookit (s. dies. Journ. **92**, 367), welche darin besteht, dass man reine oder mit Kieselsäure gemengte Titansäure mit einem alkalischen Fluorür oder mit Fluorcalcium mischt und über das Gemenge Chlorwasserstoffgas leitet, habe ich nunmehr dahin abgeändert, dass ich Wasserdampf direct auf Titanfluorür wirken lasse, welches sich in einer reducirend oder oxydirend wirkenden Atmosphäre befindet. Es ist mir dadurch gelungen, Rutil, Brookit und Anatas darzustellen, also die Trimorphie der Titansäure zu bestätigen.

Anatas. Man leitet das Titanfluorür durch ein Platinrohr bis gegen die Mitte einer weiteren Platinröhre, in welche man ein feuchtes Gas eintreten lässt, und erhitzt die Röhre an der Stelle, wo sich die Gase treffen, etwas schwächer als zur Verflüchtigung des Cadmiums nöthig ist. Die auf diese Weise in einer Atmosphäre von Fluorwasserstoffsäure sich bildenden starkglänzenden Krystalle von Titansäure zeigen als Hauptform das Oktaëder b′ des natürlichen Anatas, andere sind durch die Basis p der ursprünglichen Form begrenzt und haben das Ansehen quadratischer Tafeln.

b : b′ an der Endfläche = 97° 40′, an den horizontalen Flächen 136° 30′ wie bei natürlichem Anatas.

Die Dichte der künstlichen Krystalle ist wie die der natürlichen 3,7 und 3,9. Sie sind verschieden gefärbt. Wenn feuchte Luft bei Dunkelrothglühhitze auf das Titanfluorür wirkt, so erhält man farblose Krystalle, schwach mit Wasserdampf beladenes Wasserstoffgas giebt violetblaue und bei 50° mit Wasserdampf gesättigtes Wasserstoffgas liefert schön indigblaue Krystalle.

Die violete Nüance der Anataskrystalle rührt von einer kleinen Menge einer purpurrothen Fluorverbindung her, die in reinem Zustand löslich in Wasser ist, und welche man sehr leicht erhält, wenn man mit Chlorwasserstoff gemischten Wasserstoff auf Kaliumfluotitanat wirken lässt, das man in einem Platinrohr glüht*). Die directe Bestimmung des Fluors zeigte, dass die Verbindung Titansesquifluorür ist. Das gasförmige Titanfluorür mag wohl bei der Darstellung des Anatas theilweise in Sesquifluorür an den Punkten übergehen, wo der Wasserstoff weniger Feuchtigkeit enthält. Dieses Product einer unvollkommenen Reduction ist violet, amorph, unlöslich in Wasser, giebt beim Erhitzen an der Luft reichlich Dämpfe von Titanfluorür und färbt durch seine Mischung mit dem blauen Titanoxyd die Krystalle blauviolet.

Brookit. Zahlreiche Versuche zeigten, dass die Titansäure in Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure die Form des Brookit annimmt, wenn die Temperatur zwischen der zur Verflüchtigung des Cadmiums und des Zinks nöthigen erhalten wird.

Die Krystalle sind rhombische Prismen, identisch mit denen des natürlichen Brookit.

	Dana.	Delafosse.	Gefunden.
$\frac{M}{M} =$	100°	99° 50′	99° 45′ bis 99° 54′
$\frac{M}{e} =$	134°	—	134°

Vollständig oktaëdrische Zuspitzung findet man nur an kurzen Prismen, deren Dimensionen die der primitiven Form der Mineralogen zu sein scheinen.

Die künstlichen Brookitkrystalle haben die Dichte 4,1 bis 4,2 und erinnern durch ihre stahlgraue Farbe ganz an

*) Durch Zusatz von Chlorwasserstoff wird das Fluorkalium in Chlorür umgewandelt, das mit dem Titansesquifluorür eine farblose, wenig beständige Verbindung bildet. Diese Umwandlung des Titanfluorürs geht vollständig bei der Schmelztemperatur des Chlorkaliums vor sich. Auch das Uranfluorür erleidet unter denselben Umständen eine Reduction, auf welche ich später zurückkommen werde.

den Brookit von Arkansas, durch das Vorwiegen der prismatischen Flächen an den vom Ural.

Rutil. In lebhafter Rothgluth liefern das Titanfluorür und der Wasserdampf vierseitige Prismen mit oktaëdrischer Zuspitzung. Die Dichte dieses nadelförmigen Rutils ist 4,3.

Diese Versuche zeigen, dass die Titansäure, ähnlich wie der Schwefel, die arsenige und antimonige Säure je nach der Temperatur in verschiedenen Krystallsystemen auftreten kann. Die Fluorwasserstoffsäure spielt dabei dieselbe Rolle wie die Chlorwasserstoffsäure bei H. Deville's schönen Versuchen über Bildung von Mineralien; sie ist mineralbildendes Agens, ein flüchtiges Lösungsmittel der Titansäure.

Die Chlorwasserstoffsäure, in welcher die Oxyde so schön krystallisiren, wirkt nur bei sehr hoher Temperatur und liefert nur Rutil; denn wenn man amorphe Titansäure in Chlorwasserstoffgas lebhaft roth glüht, so krystallisirt sie in der Form des Rutils; auch die aus Titanchlorür und Wasserdampf entstehende Titansäure krystallisirt nur in einem Strom eines oxydirenden Gases und bei sehr hoher Temperatur in der Rutilform.

Ich liess nämlich in eine lebhaft rothglühende Thonröhre ein Gemenge von Titanchlorür mit Chlorwasserstoff und andererseits feuchte Luft eintreten. Die Mischung fand an einer Stelle der Röhre statt, die während des ganzen Versuchs nicht über einfache Rothgluth erhitzt war. Die Titansäure krystallisirte an dem lebhaft rothglühenden Theile der Röhre, die Stelle, wo sich die Gase mischten war frei von Krystallen. Als derselbe Versuch mit einer kleinen Menge Fluorwasserstoff wiederholt wurde, waren an dem Theil der Röhre, der zwischen der lebhaften Rothgluth und der Dunkelrothglühhitze lag, zahlreiche Krystalle von Brookit entstanden.

Wenn man bei einer Temperatur etwas über der beginnenden Rothgluth über ein Gemenge von Titansäure, Flussspath und Kieselsäure einen Strom von Chlorwasserstoff leitet, so wird der Flussspath in Chlorcalcium umgewandelt, welches im geschmolzenen Zustand gleichsam als Bad für die übrigen Körper dient, auf die es nur bei sehr hoher Temperatur chemisch einwirkt. Der Chlorwasserstoff

gemengt mit dem frei gewordenen Fluorwasserstoff wirkt viel kräftiger bei der Mineralbildung als ohne letztere. Da nur der Rutil, nicht aber der Anatas und Brookit bei sehr hoher Temperatur und in einer feuchten und sehr sauren Atmosphäre beständig ist, so wurde dieser allein mit Chlorcalcium und Kieselsäure in einem indifferenten Gase erhitzt, man erhielt dabei Sphen; dieser aber konnte in dem Chlorcalciumbad durch Einwirkung von Wasserdampf in Perowskit und endlich der Sphen und der Perowskit durch sehr viel Chlorwasserstoffsäure, die mit Wasserdampf gemischt war, in Rutil übergeführt werden. Die Bildung des Sphen und Perowskit auf Kosten krystallisirter Mineralien ist eine wichtige Thatsache, denn die Leichtigkeit, mit der sich der Rutil bildet, lässt annehmen, dass die amorphe Titansäure bei den natürlichen Reactionen auf trocknem Wege nicht mitwirken konnte.

Sphen. 3 Th. Kieselsäure und 4 Th. Titansäure wurden in einen grossen Platintiegel gebracht, der Tiegel mit geschmolzenem Chlorcalcium vollends gefüllt und in einem thönernen Tiegel rasch ungefähr 1 Stunde lang hoch erhitzt. Verdünnte Salzsäure löst aus der Schmelze das überschüssige Chlorcalcium und eine kleine Menge kieselsauren Kalk, während sie die entstandenen Krystalle von Sphen nicht angreift.

Diese Krystalle von Sphen bilden sich stets bei Einwirkung von Chlorcalcium auf Kieselsäure und Titansäure in der Rothgluht, wie lange man auch erhitzt, und gleichviel in welcher Form die beiden Säuren angewendet werden; die Bildung der Krystalle wird aber durch alle die Umstände begünstigt, durch welche die Wirkung des Chlorcalciums verlangsamt wird. Es scheinen diese Umstände darauf hinzudeuten, dass die Krystallisation nicht durch eine einfache Auflösung in der umgebenden Masse erfolgt, sondern durch Einwirkung von Titanchlorür auf ein Kalksilicat. Erhitzt man Chlorcalcium mit Sphen sehr stark, so entsteht Titanchlorür und ein Kalksilicat, von welchem letzteren ein Theil wieder in Wechselwirkung tritt und zu einer Vergrösserung der Sphenkrystalle beiträgt, während der andere Theil des Titanchlorürs entweicht und der des Kalk-

silicats sich in der Schmelze wiederfindet. Ein Gemenge von gröblich gepulvertem Rutil, von Kieselsäure und Chlorcalcium, welches sich viel mehr den in der Natur stattfindenden Umständen nähert als das zuletzt erwähnte Gemenge von Chlorcalcium und Sphen, giebt bei eintägigem Erhitzen eine schöne Krystallisation von Sphen auf den Fragmenten des Rutils, gerade wie man sie auf dem Rutil vom St. Gotthard findet. Bei diesem Versuche ist es klar, dass das Wachsen der Krystalle Folge einer Reaction von Kalksilicat auf Titanchlorür ist, das sich langsam und andauernd durch Wirkung von Chlorcalcium auf Rutil bildet.

Die Dichte des künstlichen Sphen ist 3,45. Die am leichtesten zu erhaltenden Krystalle sind klinorhombische Prismen von 113° 30'. Der aus unreiner Titansäure oder in einer reducirenden Atmosphäre entstehende Sphen bildet häufig Zwillinge wie der Greenovit. Die Zusammensetzung der Krystalle ist die der natürlichen: SiO_2, TiO_2, CaO.

	Berechnet.	Gefunden.	
SiO_2	30,30	30,1	30,9
TiO_2	41,41	42,0	41,3
CaO	28,29	27,8	27,8
	100,00	100,0	100,0

Greenovit. Derselbe entstand beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure, Kieselsäure, Chlorcalcium und Manganchlorür; er war sehr schwach rosa gefärbt und die Analyse zeigte, dass er statt des Kalks das damit isomorphe Manganoxyd enthielt.

Bei Darstellung des Sphen kann man statt der Titansäure auch Titansesquioxyd anwenden, welches farblosen Sphen liefert, wenn es sich höher oxydiren kann, dagegen sehr schön amethystfarbenen Sphen giebt, wenn man seine vollständige Oxydation verhindert.

Perowskit. In der Rothgluth zersetzen die Wasserdämpfe den von Chlorcalcium umgebenen Sphen sehr schnell. Um auf diese Weise leicht titansauren Kalk darzustellen verfährt man folgendermaassen. Man erhitzt in einer Platinschale ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Chlorcalcium bis zur lebhaften Rothgluth, während man einen bei 50° mit Wasserdampf gesättigten Strom von Kohlensäure oder einen mit Wasserdampf oder Chlorwasser-

stoffgas beladenen Luftstrom darüber leitet. Die Schmelze hinterlässt bei Behandlung mit schwacher Salzsäure, dann mit Kalilauge, von Kieselsäure freie Krystalle, welche die Zusammensetzung des Perowskit haben. Der Sphen, welcher der Zersetzung widersteht, zeigt öfters Spuren einer schwachen Aetzung ist aber niemals mit Kalktitanat überkleidet.

Kalktinanat, welches aus Sphen bereitet worden ist, bildet immer schwach bernsteingelbe Krystalle mit ziemlich starkem Fettglanz. Die Messungen führen auf eine dem Würfel nahestehende Form, die optische Untersuchung zeigt aber, dass die kubische Form nur scheinbar ist. Die Dichte des künstlichen Perowskit ist = 4 und seine Zusammensetzung stimmt mit der des natürlichen überein.

Berechnet.			Gefunden.		
TiO_2	59,42		60	59	59
CaO	40,58		39	39	41
	100,00	Verlust	1	2	—
			100	100	100

Ebelmen hat bekanntlich Perowskit dargestellt, indem er die natürlichen Vorgänge bei Veränderungen der Gesteine nachahmte. Er zeigte, dass sich ein Fragment eines Kalksteins in Titansäure, welche bei hoher Temperatur in einem Alkalisilicat gelöst ist, vollständig in Perowskit umwandelt. Sicher hat aber die von mir beschriebene Art der Bildung von Perowskit aus Sphen durch Einwirkung des Wasserdampfes gleichfalls in der Natur häufig stattgefunden, da der Wasserdampf ja sehr reichlich und gewöhnlich bei Eruptionen auftritt und man sieht daraus abermals, welche wichtige Rolle die Gase bei Krystallisation der Mineralien vulkanischen Ursprungs gespielt haben.

IX.

Einige pikrinsaure Salze.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die pikrinsauren Salze hat Dr. D. Müller (Pogg. Ann. **124**,

p. 103) einige Verbindungen dieser Säure untersucht, unter denen auch solche, die schon von anderen Chemikern vor ihm bereitet waren.

Das *pikrinsaure Manganoxydul,* welches Marchand (s. dies. Journ. **32**, 41) beschrieben, erhielt der Verf. durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Manganoxydul in hellgelben luftbeständigen Krystallen des rhombischen Systems. Dieselben bestanden aus $C_{12}H_2(NO_4)_3MnO_2 + 5\dot{H}$ (Marchand fand darin $8\dot{H}$).

Die Methode der Analyse dieses und mehrerer anderer Salze war folgende: Die concentrirte wässrige Lösung des Salzes wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gefällt, die ausgeschiedene Pikrinsäure (die in starker Salzsäure nur spurenweis löslich ist) auf gewogenem Filter mit derselben Salzsäure ausgewaschen und bei 78° getrocknet. Erst bei 80° C. beginnt die Verflüchtigung der Pikrinsäure. Die Base bestimmte man im Filtrat nach bekannten Methoden. Das Wasser ergab sich aus der Differenz, da eine directe Bestimmung ohne Verlust an Pikrinsäure nicht gut möglich ist.

Das *pikrinsaure Kupferoxyd,* welches nach Marchand (s. dies. Journ. **32**, 35) aus weingeistiger Lösung mit 5 Aeq. Wasser krystallisirt, erhielt der Verf. aus concentrirter wässriger Lösung in glänzenden grünen Krystallen mit 10 Aeq. Wasser.

Das *pikrinsaure Cadmiumoxyd* schied sich erst nach Wochen langem Stehen in hellgelben anscheinend rhombischen Tafeln aus $C_{12}H_2(NO_4)_3CdO_2 + 7\dot{H}$. Bei schnellerer Verdunstung erhält man nur unansehnliche Krystallmassen.

Das *Eisenoxydulsalz* kann sowohl durch Lösung von reinem kohlensauren Eisenoxydul in der Säure, als auch durch Fällung des pikrinsauren Baryt mit Eisenvitriol, wie auch durch Behandlung der Säure mit Eisen bereitet werden. Im letzten Fall aber, wo keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, tritt eine theilweise Zersetzung der Säure ein und es entstehen dunkel gefärbte Niederschläge, nach deren Abscheidung man erst durch wiederholtes Umkrystallisiren *reines Eisenoxydulsalz* gewinnt.

Dieses bildet bräunlich gelbe Krystalle $C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2 + 5\dot{H}$, die zerrieben ein gelbes Pulver geben, unter 100° sich olivengrün färben und zersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur aber, selbst in wässriger Lösung merkwürdig luftbeständig sind.

Das pikrinsaure Natron bildet mit einer Anzahl Basen aus der Magnesiareihe Doppelsalze, die ein Haufwerk kleiner verwachsener gelber Krystalle darstellen. Das Doppelsalz mit *Magnesia* besteht aus

$$2C_{12}H_2(NO_4)_3MgO_2 + 3C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2 + 18\dot{H},$$

das mit *Manganoxydul* aus

$$C_{12}H_2(NO_4)_3MnO_2 + C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2 + 6\dot{H},$$

das mit *Eisenoxydul* aus

$$C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2 + 3C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2 + 12\dot{H},$$

das mit *Kobaltoxydul* aus

$$C_{12}H_2(NO_4)_3CoO_2 + 3C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2 + 12\dot{H},$$

das mit *Nickeloxydul* aus

$$C_{12}H_2(NO_4)_3NiO_2 + 3C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2 + 12\dot{H},$$

die mit Zinkoxyd und Cadmiumoxyd haben eine den letztern ganz analoge Zusammensetzung. Auch verbinden sich die pikrinsauren Salze der Basen aus der Magnesiareihe unter einander z. B. Nickel- und Manganoxydulsalz.

Pikrinsaure Thonerde, durch Auflösen des Hydrats in der Säure bereitet, scheidet sich nach langer Zeit in gelben anscheinend quadratischen Nadeln aus, $\ddot{A}l(C_{12}H_2(NO_4)_3O)_2 + 16\dot{H}$, die sich mit Wasser zersetzen.

Das *Eisenoxydsalz* wird auf analoge Art erhalten und hat analoge Zusammensetzung. Es krystallisirt in röthlich gelben Nadeln, die sich ebenfalls nicht ohne Zersetzung in Wasser lösen.

So wie Eisen, so wirken auch Kupfer, Zink und Aluminium zersetzend auf eine wässrige Pikrinsäurelösung, dagegen sind fein vertheiltes Silber, Gold und Platin ohne Wirkung.

X.

Notizen.

1) Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden.

Die Verbindungen der Aldehyde mit den einatomigen Alkoholen, welche man unter dem Namen *Acetale* zusammenfassen kann, entstehen durch Vereinigung von 2 Aeq. Alkohol mit 1 Aeq. Aldehyd unter Elimination von Wasser. Auch die Glykole verbinden sich unter Austritt von Wasser mit den Aldehyden. Man kennt aber nur eine Verbindung dieser Reihe, d. i. das von Würtz beschriebene Aethylen-Aethylidenoxyd.

Harnitz-Harnitzky und N. Mentschutkin haben diese Gruppe vervollständigt, indem sie Verbindungen der Aldehyde mit einem dreiatomigen Alkohol, dem Glycerin, dargestellt haben (Compt. rend. t. **60**, p. 569). Sie bezeichnen dieselben mit dem Namen *Glycerale* und geben für ihre Entstehung folgende allgemeine Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + \text{Aldehyd} - H_2O = \text{Glyceral.}$$

Acetoglyceral, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}O_3$. Man erhitzt Glycerin mit Aldehyd in verschlossener Röhre während 30 Stunden auf 170—180°, destillirt alsdann und sammelt den zwischen 184 und 188° übergehenden Theil. Dieser ist das Acetoglyceral, $C_5H_{10}O_3$. Dampfdichte bei 246° bestimmt = 4,162; berechnet 4,088.

	Berechnet	Gefunden.
C_5	50,84	50,40
H_{10}	8,47	8,72
O_3	40,69	—
	100,00	

Das Acetoglyceral ist eine bei 184—188° siedende Flüssigkeit von 1,081 spec. Gew. bei 0°, die leicht löslich in Wasser ist, und frisch destillirt fast keinen Geruch zeigt, an feuchter Luft aber unter Zersetzung Geruch nach Essigsäure verbreitet.

Valeroglyceral, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}O_3$. Beim Erhitzen von Glycerin

mit Valeriansäurealdehyd auf 170—180° verschwindet allmählich (nach 24 Stunden) die Aldehydschicht; man destillirt alsdann den Röhreninhalt und sammelt das bei 224 bis 228° übergehende Glyceral $C_8H_{16}O_3$, dessen Dampfdichte bei 290° gleich 5,526 gefunden wurde, berechnet = 5,544.

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	60,00	59,73
H_{16}	10,00	10,37
O_3	30,00	—
	100,00	

Es siedet zwischen 224 und 228°, ist unlöslich in Wasser, hat bei 0° das spec. Gew. 1,027, riecht frisch nur schwach, an feuchter Luft aber nach Valerianaldehyd.

Benzoglyceral, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\}O_3$. Man erhitzt die Röhre mit dem Glycerin und Benzoëaldehyd über 200°, bis sich die obere Schicht vergrössert. Der Röhreninhalt ist nur zum Theil bei gewöhnlichem Druck destillirbar, es geht der Ueberschuss von Aldehyd und Wasser über. Unter 20 Mm. Druck liefert die Destillation ein Product, das nahezu die Formel des Benzoglycerals hatte; es war etwas mit Glycerin verunreinigt.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	66,66	65,28
H_{12}	6,66	6,70
O_3	26,68	—
	100,00	

Das Benzoglyceral ist schwerer als Wasser, sehr dick, siedet unter 20 Mm. Druck bei 190—200° und nimmt an der Luft sehr lebhaften Bittermandelölgeruch an.

Bei Mischungen von äquivalenten Mengen Glycerin und einem Aldehyd gelingt die vollständige Verbindung nicht. Es traten wie bei der Aetherification der Alkohole zwei entgegengesetzte Reactionen auf; bei der einen bilden Glycerin und Aldehyd Glyceral unter Elimination von Wasser, bei der anderen zersetzt das eliminirte Wasser das entstandene Product.

Die Aldehyde, welche sich mit der Säure verbinden, liefern also auch mit den ein- und vielatomigen Alkoholen Verbindungen.

2) Ueber die Ursache der Krystallisation übersättigter Salzlösungen und über die normale Gegenwart von schwefelsaurem Natron in der Luft.

Aus einer grösseren Arbeit von Ch. Violette über die Ursache der Krystallisation übersättigter Lösungen ergeben sich folgende Schlüsse (Compt. rend. t. **60**, p. 831).

1) Die Uebersättigung der Lösungen des schwefelsauren Natrons hört bei 8° unter Null auf.

2) Ueber dieser Temperatur, in der Leere, existirt nur ein Körper, welcher ein augenblickliches Aufhören der Uebersättigung des schwefelsauren Natron bewirkt, es ist diess das schwefelsaure Natron mit 10 Aeq. HO.

3) Die Körper, welche durch Aussetzen an die Luft während einer gewissen Zeit die Fähigkeit erlangen, die Uebersättigung des schwefelsauren Natrons aufzuheben verlieren diese Eigenschaft durch Berührung mit Wasser oder bei genügend langem Aufbewahren im trocknen Vacuum bei 33,5—34°.

4) Da das schwefelsaure Natron mit 10 Aeq. Wasser in Wasser löslich ist und sich bei 34° in wasserfreies Salz umwandelt, so glaubt der Verf., dass nur dieses die Ursache der Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen sei.

5) Vorläufige Versuche mit schwefelsaurer Magnesia zeigten die grosse Aehnlichkeit der Lösungen dieses Salzes mit denen des Glaubersalzes; dabei ergaben sich aber doch solche Verschiedenheiten, dass der Verf. glaubt annehmen zu müssen, es sei die wasserhaltige schwefelsaure Magnesia, welche die Uebersättigung der Lösungen des Magnesiasulfats aufhebt.

Sind diese Beobachtungen genau, so wäre nach Ansicht des Verf. davon Anwendung für die Analyse zu machen. Man könnte Stoffe wie Natron- oder Magnesiasulfat, indem man sie als Reagentien auf ihre übersättigten Lösungen anwendet, in der Luft und wahrscheinlich auch noch in anderen Körpern mit einer Schärfe nachweisen, welche fast die Beobachtungen durch den Spectralapparat übertrifft.

De Gernez (Compt. rend. t. **60**, p. 833) der gleichfalls *über diesen* Gegenstand arbeitete, ist es denn auch in

der That gelungen, diese Vermuthung Violette's zu bestätigen. Wir entnehmen seiner Mittheilung folgendes:

1) Die Krystallisation einer übersättigten Lösung von Natronsulfat wird durch das Hineinfallen eines festen Körpers bewirkt, wie diess z. B. der Staub in der Luft thun kann. Daher findet leichter Krystallisiren statt, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit leicht von der Luft getroffen werden kann, und wenn sie gross ist; während die Flüssigkeit in Berührung mit Luft, welche durch Baumwolle oder Asbest gegangen ist, wie schon Loevel zeigte, nicht krystallisirt. Diese Beobachtung zeigt offenbar, dass die Ursache der Krystallisation ein fester Körper ist.

2) Der feste Körper, welcher die Krystallisation bewirkt ist löslich in Wasser, denn die Körper, welche durch Liegen an der Luft die Fähigkeit erlangt haben Krystallisation zu bewirken, besitzen sie nach dem Waschen mit Wasser nicht mehr. Auch Luft, welche durch Wasser gegangen ist, bewirkt keine Krystallisation mehr. Wie eine Oelschicht die Lösung vor Krystallisation schützt, so thut diess auch eine Wasserschicht, so dass man z. B. durch diese in die Salzlösung mit einem Stabe eingehen kann, ohne Krystallisation hervorzurufen.

3) Der feste Körper, welcher die Krystallisation bewirkt, verliert diese Fähigkeit in der Wärme, wie diess schon bekannt ist.

4) Die Luft, welche Krystallisation hervorruft, enthält Natronsulfat. Der Verf. hat 1500 Liter Luft mit der kleinstmöglichen Menge Wasser gewaschen und konnte darin alsdann SO_3 und spectralanalytisch NaO nachweisen. Ebenso ertheilte der Staub des Laboratoriums dem Wasser die Reaction auf SO_3 und NaO.

Von 220 untersuchten Körpern fand der Verf. nur 39, welche die Krystallation bewirkten, davon waren 18 unlöslich und verloren, als sie gewaschen wurden, diese Fähigkeit, während sie an das Wasser NaO und SO_3 abgaben. Die 21 löslichen Stoffe hatten nach dem Umkrystallisiren mit oder ohne Zusatz von Chlorbaryum die erwähnte Eigenschaft verloren.

Die Gegenwart des Natronsulfats in der Luft ist nicht

so besonders auffallend. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sind sehr gewöhnliche Bestandtheile der Luft und geben, da sie sich so leicht in Schwefelsäure umwandeln mit dem in der Luft vorhandenen Chlornatrium das Natronsulfat.

5) Ausser dem schwefelsauren Natron mit 10 Aeq. Wasser, verwittert oder nicht, von welchem ein Fragment genügt, die Krystallisation in übersättigter Glaubersalzlösung hervorzurufen, wird letztere auch bewirkt durch essigsaures und kohlensaures Natron und schwefelsaure Magnesia.

6) Die vom Verf. geprüften Pulver, welche Krystallisation des Natronsulfats bewirken, zeigten sich alle gegen Natronacetat wirkungslos. Es ist auch bekannt, dass essigsaures Natron sehr selten in der Luft vorkommt.

---

3) Neue Synthese des Acetons.

Pebal und Freund haben bekanntlich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorür das Aceton erhalten und durch diese Synthese einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Ansichten gegeben, welche Chancel und Gerhardt über die Constitution des gewöhnlichen Acetons und der ihm nahestehenden Körper ausgesprochen haben.

C. Friedel (Compt. rend. t. **60**, p. 930) wurde dadurch veranlasst zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, das Aceton auf synthetischem Wege darzustellen, ohne Anwendung von Verbindungen, die Acetyl oder Methyl enthalten. Es schien ihm das Chloraceten zu solchen Versuchen geeignet. Dasselbe von Harnitzky durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorür auf Aldehyd erhalten wandelt bekanntlich die Benzoësäure in Zimmtsäure um und regenerirt in Berührung mit Wasser Aldehyd. Es liess sich daher vermuthen, dass es bei Einwirkung auf Natriummethylalkohol Aceton oder einen damit isomeren Körper liefert, und in der That entsteht dabei gewöhnliches Aceton.

Es wurde krystallisirbares Chloraceten dargestellt und so viel Natrium abgewogen als der Menge des Chlors in diesem entspricht. Das Natrium wurde alsdann in gereinig-

tem und getrockneten Holzgeist gelöst, der Ueberschuss des Methylalkohols wieder abdestillirt und zum erkalteten Rückstand (Natriummethylalkohol) in kleinen Portionen Chloraceten gesetzt. Die Reaction ist ziemlich lebhaft und es scheidet sich augenblicklich Chlornatrium ab. Das Destillat dieses Gemenges wurde nun mit gepulvertem Chlorcalcium zusammengestellt, wodurch dieses fast augenblicklich zu einer festen Masse wurde, auf welcher eine klare Flüssigkeit schwamm. Letztere destillirte man im Wasserbade völlig ab und behandelte das Destillat mit concentrirter Lösung von übermangansaurem Kali behufs der Oxydation des Methylalkohols. Das Aceton wird nach Péan de St. Gilles viel schwieriger oxydirt.

Die auf solche Weise erhaltene Flüssigkeit riecht wie gewöhnliches Aceton, ist löslich in Wasser und destillirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium zwischen 56 und 60°. Die Analyse lieferte etwas weniger C und H als die Formel des Acetons erforderte. Durch zwei neue Behandlungen mit übermangansaurem Kali und Chlorcalcium, wodurch der Siedepunkt zwischen 56 und 57° zu liegen kam wurde, aber vollkommen reines Aceton daraus erhalten, wie die Analyse und die Darstellung der krystallisirten schwefligsauren Doppelverbindung zeigten.

Die Reaction ist folgende:

$$\underset{\text{Chloraceten.}}{C_2H_3Cl} + \underset{\text{Natriummethylalkohol.}}{CH_3NaO} = NaCl + \underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O}.$$

Der Sauerstoff, welcher in der Reaction von Pebal und Freund im Radical Acetyl enthalten ist, begleitet hier das Methyl, ohne dass dadurch das Product ein anderes würde. Es scheint hiernach, dass man nur mit Vorbehalt das Aceton als Methyl-Acetyl betrachten darf, man könnte es mit demselben Rechte als Vinyl-Oxymethyl ansehen. Ein anderer Umstand, welcher zu zeigen scheint, dass der Sauerstoff keine wesentliche Rolle in der das Aceton bildenden Atomgruppe spielt, ist die Existenz des Isopropyljodürs, einer Verbindung, die sauerstofffrei ist, vom Aceton derivirt und fähig ist, Isopropylalkohol zu liefern, sowie durch Oxydation des letzteren Aceton zu regeneriren.

4) Pyroxylin.

Blondeau (Compt. rend. t. **61**, p. 379) bemerkt, dass das Pyroxylin zwei Eigenschaften besitze, welche seiner Anwendung entgegenstehen, die, dass es zerschmetternd wirke, und dass es sich freiwillig zersetze. Letzterem Uebelstande glaubt der Verf. abgeholfen zu haben. Aus seinen Untersuchungen ergiebt sich, dass das Pyroxyl (*pyroxyle*) als eine wenig beständige wasserfreie Säure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5$ angesehen werden muss. Diese Säure erlangt Stabilität durch ihre Vereinigung mit Ammoniak, sie bildet dann die Verbindung:

$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5$ (*pentamide cellulo-nitrique*).

Diese Verbindung entsteht aber nur nach und nach, die angegebene Verbindung ist nur eine Grenze, nach welcher die Körper streben, die durch die Formeln

$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_4(NO_4)(NH_2)$
$C_{24}H_{20}O_{20}(CO_5)_2(NO_4)_2(NH_2)_2$

ausgedrückt werden.

Unterbricht man die Wirkung des Ammoniaks, wenn sich die erste Verbindung gebildet hat, so erhält man ein Pyroxyl, welches noch seine ganze explosive Kraft besitzt, zugleich aber eine solche Beständigkeit zeigt, dass es nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich ist, sondern sich auch bei 100° noch nicht zersetzt. Zu diesem Zwecke setzt man gute Schiessbaumwolle 4 Stunden lang der Einwirkung ammoniakalischer Dämpfe aus. Das Pyroxyl wird dabei gelblich und giebt getrocknet ein wirksameres Product als das gewöhnliche ist.

Das ammoniakalische Pyroxyl verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einer Art Salz, $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(CH_2)_5(ClH)_5$, das so explosiv als das gewöhnliche Pyroxyl ist, aber sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° entzündet. Man erhält es durch halbstündiges Kochen von Schiessbaumwolle mit einer starken Chlorammoniumlösung, Auswaschen und Trocknen in der Sonne.

Die Producte der Verbrennung dieses Pyroxyls sind verschieden von denen des gewöhnlichen, denn ausser Kohlenoxyd und Wasserdampf fand sich unter denselben Cyan, Chlorammonium, Chlorwasserstoff, Stickstoff und freier Wasserstoff.

XI.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.*)

I. Beiträge zur Kenntniss der Anilinfarbstoffe

Von

Prof. Städeler.

Die Anilinfarbstoffe entstehen aus Anilin oder Gemengen von Anilin und Toluidin im Allgemeinen durch Einwirkung solcher Stoffe, welche diesen Körpern Wasserstoff zu entziehen vermögen, und es war deshalb nicht unwahrscheinlich, dass auch durch Einwirkung von Anilin oder Toluidin auf verwandte wasserstoffärmere Stoffe sich die Farbstoffe direct würden erzeugen lassen. Solche wasserstoffärmere Stoffe sind hauptsächlich das *Azobenzol:* $C_{12}H_{10}N_2$, das *Hydrazobenzol* und *Benzidin:* $C_{12}H_{12}N_2$, und ebenfalls könnte man das *Nitrobenzol:* $C_6H_5NO_2$ dahin zählen. Ich habe diese Körper theils für sich, theils gemengt mit Anilin oder Toluidin und deren Salzen in Glasröhren eingeschlossen und dieselben bei allmählich steigender Hitze einer etwa zweistündigen Temperatur von 180—230° ausgesetzt. Das Resultat dieser Versuche hat meine Voraussetzung vollkommen bestätigt, und wenn die erhaltenen Farbstoffe auch nicht, wie ich gehofft hatte, mit den bis jetzt bekannten identisch zu sein scheinen, so zeichnen sie sich doch durch ihre lebhaft violeten und blauen Farben aus und sie scheinen um so mehr Beachtung zu verdienen, da ihre Darstellung sehr einfach und das dazu erforderliche Material zum Theil billiger ist, zum Theil kaum höher zu stehen kommt wie das Anilin selbst.

Das zu meinen Versuchen dienende Anilin und Nitrobenzol wurden aus reiner Harnbenzoësäure dargestellt. Die käufliche Säure war frei von Hippursäure, sie war aber

*) Aus der Vierteljahresschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich mit Zusätzen vom Verf. mitgetheilt.

etwas gefärbt und hatte einen höchst widerwärtigen urinösen Geruch, der durch Behandlung mit Kohle nicht zu entfernen war. Um sie zu reinigen, wurde sie mit 2 p.C. Natron vermischt, in der 5fachen Menge heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Die angeschossene Säure hatte nur noch einen schwachen Nebengeruch, den sie vollständig verlor, als sie einige Zeit einer Ozonatmosphäre ausgesetzt wurde. — Das daraus dargestellte Benzol hatte einen Siedepunkt von 78° bei 728 Mm. Barometerstand. — Die fast vollständige Umwandlung in Nitrobenzol gelingt wenn man unter mässiger Abkühlung gleiche Volume Benzol und Salpetersäurehydrat allmählich mengt und dann so lange schüttelt als noch freiwillige Erwärmung stattfindet.

Das zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Natron gewaschene Product wurde über Chlorcalcium getrocknet und aus einem Kolben rectificirt, dessen Hals durch ein Destillationsrohr verlängert war, so dass die Thermometerscala ganz von Dampf umgeben war, während das Quecksilber 1 Cm. über der siedenden Flüssigkeit stand. Um Abkühlung zu vermeiden, wurde das Destillationsrohr mit Baumwolle umwickelt und nur der zur Beobachtung nöthige Raum freigelassen. Bei 730 Mm. Druck siedet unter diesen Umständen das reine Nitrobenzol bei 205°, während man in verschiedenen Werken 213° und auch 219—220° als den Siedepunkt des Nitrobenzols angegeben findet.

Der Siedepunkt des Benzols war in demselben Apparat bestimmt worden. Das angewandte Thermometer stimmte mit einem sehr guten Thermometer von Fastré genügend überein.

Um das Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln, wurde 1 Theil desselben in 1½ Thln. Essigsäurehydrat gelöst, 1½ Thle. frisch bereitete Eisenfeile eingetragen und geschüttelt, während durch mässige Abkühlung zu starke Erhitzung vermieden wurde. Nachdem die Masse gelatinös geworden, wurde etwas Wasser zugesetzt und mit dem Schütteln fortgefahren bis keine freiwillige Erwärmung mehr wahrzunehmen war. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Natron übersättigt und eine Destillation vorgenommen. Um das Anilin von unzersetztem Nitrobenzol, das übrigens nur spurweise vorhanden war, zu befreien, wurde das Destilla-

mit Schwefelsäure übersättigt, das Nitrobenzol abdestillirt und dann das Anilin mit Natron in Freiheit gesetzt und ebenfalls überdestillirt.

Das so gewonnene Anilin löst sich bei 22° C. in 31,15 Theilen Wasser und siedet in demselben Apparate, der beim Nitrobenzol angewandt wurde, unter 730 Mm. Druck bei 188°. Es wird durch Chlorkalklösung prachtvoll violet gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wird es durch chromsaures Kali tief indigblau, beim Erhitzen mit Sublimat färbt es sich violet,*) mit Zinnchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr über 160° braun. Beim Erhitzen mit 2 Aeq. Arsensäure wird es zwischen 150—160° fast vollständig in Pigmente verwandelt, worüber weiter unten das Nähere.

Das zu den Versuchen dienende Toluidin war nach der früher von Dr. Arndt und mir angegebenen Methode**) aus Acettoluidin dargestellt worden. Es war rein weiss, färbte sich nicht an der Luft, schmolz bei 45° und siedete bei 730 Mm. Barometerstand zwischen 205 und 206° ohne Zersetzung. Das überdestillirte Toluidin hatte denselben Schmelzpunkt wie vor der Destillation. Die Siedepunktsdifferenz zwischen Anilin und Toluidin beträgt also genau 18°. Bekanntlich nahm man bisher für das Toluidin den Schmelzpunkt 40° und den Siedepunkt 198° an.

Was endlich das Azobenzol anbetrifft, so wurde dasselbe aus dem Antheile des käuflichen Nitrobenzols dargestellt, welcher bei 105° siedet. Eine Mischung von 1 Th. Nitrobenzol, 1 Th. Kalihydrat und 8 Vol. Weingeist wurde

*) Erhitzt man eine dünnbreiförmige Mischung von Sublimat und reinem Anilin, so wird sie zunächst gelb. Beim Schütteln zieht sich die geschmolzene Masse in die Höhe und bekleidet die Glaswand mit einer weissen Kruste. Erhitzt man diese wiederholt etwas über den Schmelzpunkt, so tritt, wahrscheinlich durch gleichzeitige Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes, schön violete Färbung ein. Diese Farbe kann nicht verwechselt werden mit der, welche toluidinhaltiges Anilin hervorbringt. Setzt man zu der breiförmigen Mischung von reinem Anilin und Sublimat eine äusserst geringe Menge Toluidin, so erhält man beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sogleich ein prachtvolles Roth.

**) Vierteljahrschrift d. naturforsch. Ges. zu Zürich Bd. 9, S. 188. — Chem. Central-Blatt 1864. S. 707.

etwa eine Stunde lange in der Weise gekocht, dass der verdampfende Weingeist zurückfloss, (wobei sich auch dann huminartige Stoffe bilden, wenn man reines, aus Benzoësäure dargestelltes Nitrobenzol anwendet), darauf wurde der Weingeist abdestillirt und bei gewechselter Vorlage die Hitze so lange verstärkt, als noch Anilin und Azobenzol überdestillirten. Im Rückstande findet sich viel oxalsaures Kali. Das Destillat wurde durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von Anilin befreit, und der Rückstand aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt. Das Azobenzol schoss in grossen sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen an, die die Farbe des frisch krystallisirten zweifach chromsauren Kalis besassen und etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols betrugen.

Nachdem ich die Darstellung und Eigenschaften der genannten Körper hinreichend genau mitgetheilt habe, um daraus einen Schluss auf die Reinheit derselben ziehen zu lassen, gehe ich zu dem Verhalten dieser Körper beim Erhitzen über.

1) *Azobenzol und Anilin.*

Azobenzol verändert sich nicht, wenn es im zugeschmolzenen Glasrohr auf 230° erhitzt wird, ebensowenig eine Mischung von Azobenzol und reinem Anilin. Auch salzsaures Anilin für sich oder mit der äquivalenten Menge Anilin gemengt, erleidet beim Erhitzen keine wesentliche Zersetzung. Im letzten Falle bildet sich zwischen 150—160° eine violete, bei 200—230° eine blaue harzähnliche Substanz, aber nur in sehr geringer Menge, deren Entstehung ohne Zweifel der oxydirenden Einwirkung der im Glasrohr eingeschlossenen Luft zugeschrieben werden muss.

Erhitzt man salzsaures Anilin und Azobenzol in dem Aequivalentverhältniss 2 : 1, im zugeschmolzenen Rohr, so wird die Mischung bei etwa 170° schön violet und bei weiterem langsamen Erhitzen auf 230° tief dunkelblau. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser ging ein an Salzsäure gebundener violeter Körper in Lösung. Die Hauptmenge blieb unangegriffen, löste sich aber mit Hinterlassung von etwas huminartiger Substanz in Weingeist mit rein blauer

Farbe und lieferte beim Verdunsten eine glänzend kupferrothe Masse, ganz ähnlich dem im Handel vorkommenden Anilinblau.

Um das Violet zu reinigen, wurde die wässrige Lösung durch Abdampfen mässig concentrirt, darauf kalt mit Natron gefällt, der bräunlich violete Niederschlag vollständig ausgewaschen und mit Weingeist übergossen, worin er sich bis auf einen kleinen dunkeln Rückstand löste. Die violete Lösung wurde mit Salzsäure vermischt, wodurch sie einen mehr bläulich violeten Ton annahm, der bei grösserer Concentration während des Abdampfens in ein reines Blau überging. Nach Austreibung der freien Salzsäure war der trockne Rückstand glänzend kupferroth und bei Behandlung mit wenig kaltem Wasser ging ein prachtvolles Violet in Lösung, während etwas Blau zurückblieb.

Erhitzt man eine Mischung von gleichen Aequivalenten Azobenzol und salzsaurem Anilin auf die angegebene Temperatur, so erhält man dieselben Farbstoffe, daneben aber unzersetztes Azobenzol, das man der erkalteten Masse neben einer braunen Materie mit etwas verdünntem kalten Weingeist entziehen kann.

2) *Azobenzol und Toluidin.*

Das Toluidin wurde als salzsaures Salz angewandt und 2 Aeq. dieses Salzes mit 1 Aeq. Azobenzol allmählich auf 230° erhitzt. Die nur in sehr dünner Schicht dunkelblau, sonst schwarz erscheinende Masse wurde anhaltend mit Wasser gekocht, wobei unzersetztes Toluidin neben einem schön rubinrothen Farbstoff ausgezogen wurde, dessen Farbe auf Zusatz von etwas Salzsäure noch lebhafter wurde. Dieser Farbstoff ist in Wasser leichter löslich wie das salzsaure Toluidin; er wird durch Natron aus seiner Lösung gefällt und durch salzsäurehaltiges Wasser mit rubinrother Farbe wieder gelöst.

Kocht man die Masse wiederholt mit Wasser aus, so geht bei den späteren Kochungen eine kleine Menge eines violeten Farbstoffes in Lösung, der grosse Aehnlichkeit mit dem aus Anilin und Azobenzol erhaltenen hat. Lässt man aber die Lösung offen an der Luft stehen, so scheidet sich

allmählich ein bläulich violeter Körper ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint dann rein fuchsinroth, enthält aber nur äusserst wenig Farbstoff. Die abgeschiedene Substanz löst sich mit Zurücklassung einiger blauer Flocken mit violeter Farbe in salzsäurehaltigem Wasser.

Der durch wiederholtes Auskochen mit Wasser nicht gelöste Rückstand wird von Weingeist mit blauer Farbe gelöst, wobei übrigens ziemlich viel Huminsubstanz zurückbleibt. Die blaue Farbe der Lösung ist nicht sehr rein und bekommt auf Zusatz einer gewissen Menge Wasser einen Stich in's Violete, der durch Salzsäure wieder verschwindet. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man einen dunkelbronzefarbenen Rückstand, der nicht den Kupferglanz hat, wie der aus Anilin und Azobenzol dargestellte blaue Farbstoff.

3) *Anilin und Nitrobenzol.*

Man kann diese Körper über 200° im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzen, ohne dass man eine Einwirkung wahrnimmt, während salzsaures Anilin sehr energisch auf das Nitrobenzol einwirkt.

Erhitzt man eine Mischung von 2 Aeq. salzsaurem Anilin und 1 Aeq. Nitrobenzol, so tritt schon bei 150° violete Färbung ein und bei zunehmender Temperatur wird die Farbe immer tiefer, zuletzt blau. Hat man nur auf 180° wenn auch mehrere Stunden erhitzt, so enthält die blaue Masse noch viel unzersetztes Nitrobenzol, während wenn die Mischung einige Stunden auf 230° erhitzt wurde, die fast schwarze zusammenhängende Masse kein Nitrobenzol, dagegen freies Anilin enthält.

Kocht man mit Wasser, so erhält man eine tiefblaue Lösung mit einer geringen Beimengung von Violet, die durch Alkalien fast rosenroth wird. Trotz der Intensität der blauen Farbe enthält diese Lösung doch nur äusserst geringe Mengen von Farbstoff.

Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser wurden die Lösungen reiner blau, enthielten aber noch weniger Farbstoff als vorher, wurden ebenfalls durch Alkalien geröthet und durch Salzsäure wieder blau.

Um diesen Farbstoff vollständig auszuziehen, wurde eine Kochung mit mässig verdünnter Salzsäure vorgenommen und so ein Filtrat erhalten, das bei durchfallendem Licht rein blau, bei auffallendem aber undurchsichtig und fast blutroth erschien. Auch diese Lösung enthielt nur wenig Farbstoff, der sich beim Uebersättigen mit Natron in violeten Flocken absetzte. Die Flocken lösten sich bis auf einen geringen Rückstand, der von verdünnter Salzsäure mit der blauen Farbe der ursprünglichen Lösung aufgenommen wurde, in Weingeist. Die weingeistige Lösung war, wenn sie nur eine geringe Spur des Farbstoffs enthielt, rosenroth bis schwach violet und bei auffallendem Licht undurchsichtig und rein roth wie Quecksilberjodid. Enthält sie mehr als eine Spur des Farbstoffes, so erscheint sie bei durchfallendem Lichte blau und bei auffallendem bläulichroth. Auf Zusatz von Salzsäure werden diese Lösungen rein und intensiv blau ohne Dichroismus.

Die grösste Menge des gebildeten Farbstoffes war bei der Kochung mit Salzsäure zurückgeblieben und stellte eine dunkle pulverförmige Masse dar, die sich zum grössten Theil in Weingeist löste, während etwas Humin zurückblieb. Die weingeistige Lösung war rein blau, wurde durch Alkalien nicht geröthet und hinterliess beim Verdampfen eine kupferglänzende Masse, die mit dem aus Anilin und Azobenzol erzeugten Blau identisch zu sein schien.

Die Bildung der Farbstoffe hängt wesentlich ab von dem Verhältniss, in welchem man das salzsaure Anilin mit Nitrobenzol vor der Erhitzung mischt. Werden diese Körper zu gleichen Acquivalenten angewandt, so ist die Einwirkung bei 150° noch sehr unvollständig, man erkennt dann eine schwere violetblaue und darüber eine bräunlichrothe Schicht, die sich nicht mischen. Bei 180° werden die Flüssigkeiten dunkler und erhitzt man einige Stunden auf 230°, so erhält man eine theerähnliche, fast schwarze Masse, die nur in sehr dünner Schicht blau erscheint. Bei der Destillation dieser theerähnlichen Masse mit Wasser geht viel unzersetztes Nitrobenzol über und man erhält eine violete Lösung, während ein verhältnissmässig geringer Rückstand bleibt, der sich in Weingeist mit Zurücklassung

einiger schwarzer Flocken mit schön blauer Farbe löst und durch einige Tropfen Salzsäure bedeutend an Schönheit zunimmt.

Setzt man der Mischung von salzsaurem Anilin und Nitrobenzol so viel Weingeist zu, dass Lösung erfolgt, so findet gegen 200° noch keine Einwirkung statt.

4) *Toluidin und Nitrobenzol.*

Erhitzt man salzsaures Toluidin und Nitrobenzol in dem Aequivalentverhältniss 2 : 1, so entsteht bei 180° eine halb geschmolzene bräunliche Masse, die bei 230° schmutzig grünlichbraun und theerähnlich wird. Bei der Destillation mit Wasser geht eine nicht ganz unbedeutende Menge von Anilin über, das aus dem Nitrobenzol entstanden sein muss. Die wässrige Lösung hat eine hell grünlichbraune Farbe, der bedeutende unlösliche Rückstand ist schwarz, harzähnlich und brüchig, und giebt mit Weingeist eine braune Lösung, wobei ein dunkler huminähnlicher Körper zurückbleibt. — Farbstoffe werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

5) *Hydrazobenzol und Benzidin.*

Zur Darstellung des Hydrazobenzols wurde trocknes Ammoniak so lange in Weingeist geleitet, bis er sich mässig erhitzt hatte, und dann so viel Azobenzol eingetragen, als sich bei dieser Temperatur lösen konnte. Darauf wurde ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch die Lösung erst dunkler, dann tiefbraun wurde, und von da ab wurde die Farbe wieder heller und zuletzt bräunlichgelb, während sich die grösste Menge des Hydrazobenzols in farblosen Krystallen abschied. Dieses wurde gesammelt, mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus den weingeistigen Flüssigkeiten der geringe Rest von Hydrazobenzol mit Wasser gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wurde es gereinigt.

Erhitzt man das Hydrazobenzol auf 180° im zugeschmolzenen Glasrohr, so verwandelt es sich in eine rothe ölförmige Flüssigkeit, die bei 230° schmutzig olivenfarben wird und nach dem Erkalten nicht erstarrt. Bei der Be-

handlung mit Salzsäure geht viel Anilin in Lösung und es scheidet sich Azobenzol ab, das durch eine fremde Substanz dunkel gefärbt ist. Das Hydrazobenzol verhält sich also beim Erhitzen im Glasrohr ebenso, wie bei der trocknen Destillation, es zerfällt in Azobenzol und Anilin, und wie die rothe Färbung bei 180° andeutet, findet diese Spaltung, wenigstens partiell, schon bei nicht sehr hoher Temperatur statt.

Uebergiesst man Hydrazobenzol. um es in das isomere Benzidin zu verwandeln, mit wenig concentrirter Salzsäure, so findet unter heftigem Zischen und Erhitzung fast vollständige Zersetzung statt, und man erhält eine grünliche und violete Masse, die sich in kochendem Wasser theilweise mit violeter Farbe löst. Wie es scheint, entsteht bei dieser Zersetzung Azobenzol und salzsaures Anilin, die bei der erhöhten Temperatur weiter auf einander einwirken und etwas Anilinviolet bilden.

Zur Darstellung des Benzidins wurde nun das Hydrazobenzol mit verdünnter Salzsäure übergossen, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus siedendem Wasser krystallisirt. Neben dem schwerlöslichen salzsauren Benzidin war auch ein leichtlösliches salzsaures Salz in geringerer Menge gebildet worden, das ich nicht näher untersucht habe.

Erhitzt man salzsaures Benzidin im zugeschmolzenen Glasrohr, so färbt es sich allmählich dunkel ohne zu schmelzen, und bildet bei 230° eine etwas zusammengesinterte missfarbige Masse, die sich grösstentheils in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten setzt sich unverändertes salzsaures Benzidin in farblosen Krystallen ab.

Eine Mischung von salzsaurem Benzidin und Azobenzol zu gleichen Aequivalenten, giebt beim Erhitzen eben so wenig zum Entstehen von Farbstoffen Veranlassung. Bei 230° erhält man eine bräunliche, etwas zusammengeklebte Masse, aus der siedendes Wasser salzsaures Benzidin auszieht. Der Rückstand löst sich mit Hinterlassung von etwas dunkler Substanz mit gelber Farbe in Weingeist und beim Verdunsten der Lösung wird unverändertes Azobenzol erhalten.

Werden gleiche Aequivalente Anilin und salzsaures Benzidin auf 230° erhitzt, so wird das Benzidin kaum angegriffen. Man findet die Krystalle von Anilin durchtränkt, das mit einer geringen Menge einer harzähnlichen Substanz gemengt ist, die sich in Weingeist mit blauer Farbe löst.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich aus dem Anilin ohne Mitwirkung von Toluidin prachtvolle violete und blaue Farbstoffe darstellen lassen, und wie es scheint liefern Azobenzol und Nitrobenzol, wenn sie sich mit 2 Aeq. Anilinsalz zersetzen, als Hauptproduct denselben blauen Farbstoff. Die nähere Untersuchung und Analyse dieser Pigmente wird bald veröffentlicht werden. Käufliches Anilin liefert mit käuflichem Nitrobenzol und mit Azobenzol zwar ebenfalls die Farbstoffe, sie sind aber, wenn das Anilin viel Toluidin enthält, weniger schön.

Eine andere Untersuchungsreihe habe ich in Verbindung mit Herrn Dr. Merz vorgenommen, die zum Theil eine vergleichende Untersuchung der Anilin- und Toluidinsalze, hauptsächlich aber das Studium der aus Anilin durch Einwirkung von Arsensäure entstehenden Pigmente zum Zweck hat. Da der zweite Theil dieser Arbeit mit der vorhergehenden Untersuchung nahe zusammenhängt, so erlaube ich mir einige der erhaltenen Resultate hier kurz mitzutheilen.

Das zu den Versuchen verwendete Anilin war theils aus Harnbenzoësäure, theils aus Acetanilin dargestellt worden. Auch das letztere siedete in dem früher beschriebenen Apparate bei 730 Mm. Druck gegen 188° und wurde beim Erhitzen mit Sublimat nur mässig geröthet. Die angewandte Arsenlösung wurde durch Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure, schwaches Erhitzen des Rückstandes und Auflösen dieser Masse in dem gleichen Gewicht Wasser dargestellt. Sie enthielt 43,5 p.C. wasserfreie Arsensäure.

Erhitzt man 1 Theil Anilin aus Benzoësäure und 3 Theile Arsenlösung (nahezu gleiche Aequivalente) bei allmählich steigender Hitze auf 160°, so geht schon zu Anfang mit den Wasserdämpfen viel Anilin über und man erhält *eine fast schwarze* Masse, aus der siedendes Wasser um so

mehr aufnimmt, je weniger andauernd die hohe Temperatur war. Die wässrige Lösung ist röthlich violet, und um so schöner, je weniger hoch die Masse erhitzt wurde; die Farbe ist aber durchaus verschieden von dem lebhaften Fuchsinroth, das man durch Erhitzen von käuflichem Anilin mit Arsenlösung erhält. Der in Wasser unlösliche Theil der Masse löst sich mit rein violeter Farbe in Weingeist, wobei eine huminartige Substanz zurückbleibt, die sich zum Theil in Salzsäure mit violeter Farbe auflöst. Ein blauer Farbstoff wurde bei diesen Versuchen nicht gebildet.

Erhitzt man 1 Theil Anilin aus Benzoësäure mit 6 Theilen Arsenlösung (also nahezu das Aequivalentverhältniss 1 : 2), so destillirt kein Anilin über, erst gegen Ende der Operation, wenn sich bei 160° die Masse stark aufbläht, erscheinen einige Tropfen, die aber nur zum Theil aus Anilin bestehen. Das erhaltene Product verhielt sich gegen Wasser und Weingeist zwar ähnlich wie bei den früheren Versuchen, nur war die entstandene Huminmenge bedeutend grösser.

Anilin aus Acetanilin verhält sich beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Arsensäure ähnlich wie Anilin aus Benzoësäure. Es geht viel unzersetztes Anilin über und man erhält eine dunkle Masse, die sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Weingeist mit Hinterlassung von Humin auflöst. Die weingeistige Lösung war rein violet, die wässrige Lösung violetroth und sehr lebhaft, wie ein Gemenge von Fuchsin und Anilinviolet.

Um zu entscheiden, ob dieser Farbstoff seine Bildung einer besonderen Modification des Anilins oder einer Beimengung von Toluidin zu verdanken habe, wurden weitere Versuche mit Anilin aus Benzoësäure, dem wir ½ bis 1 p.C. Toluidin zusetzten, angestellt, und es ergab sich, dass diese geringe Beimengung genügt, um dem wässrigen Auszuge dieselbe Farbe zu ertheilen, die wir bei dem vorhergehenden Versuche beschrieben haben. Auch beim Erhitzen dieses verunreinigten Anilins mit der äquivalenten Menge Arsensäure ging viel unzersetztes Anilin in die Vorlage über.

Als wir dagegen eine Mischung von 2 Aeq. Toluidin und 1 Aeq. Anilin mit dem dreifachen Gewicht unserer Arsenlösung (nahezu 1 Aeq. Base auf 1 Aeq. Arsensäure) erhitzten, destillirte weder Anilin noch Toluidin über, das übergegangene Wasser war vollkommen klar, und nur dann, wenn die Temperatur sehr anhaltend auf 160° gehalten wird, zeigt sich zuletzt im Retortenhalse ein Anflug, der von frei werdenden Basen herzurühren scheint. Unterbricht man die Erhitzung sobald dieser Punkt eingetreten ist, so löst sich die Masse bis auf einen geringen Rückstand in Wasser und man erhält eine reichliche Menge Fuchsin von ausgezeichneter Schönheit. Da wir ausserdem bei diesem und auch bei den vorhergehenden Versuchen die Arsensäure zum grossen Theil zu arseniger Säure reducirt fanden, so dürften unsere Beobachtungen als weiterer Beweis für die Richtigkeit der von Hofmann für das Rosanilin aufgestellten Formel anzusehen sein:

$$2C_7H_9N + C_6H_7N + 3O = 3H_2O + C_{20}H_{19}N_3.$$

Toluidin. Anilin. Rosanilin.

Es hat sich somit durch die vorliegenden Untersuchungen herausgestellt, dass die Ansicht, das Anilin allein liefere keine Farbstoffe, nicht richtig ist, die davon abstammenden Körper zeichnen sich durch prachtvoll blaue und violete Farben aus; lebhaft rothe Pigmente werden aber nur dann aus dem Anilin oder dem nahe stehenden Azobenzol erhalten, wenn diese Körper mit Toluidin gemengt sind.

II. Ueber die Bestandtheile der Seide.

Von

Dr. **Emil Cramer** aus Hamburg.

Die älteste Untersuchung, welche wir über die Seide besitzen, ist von Roard*), sie wurde schon im Jahre 1807 ausgeführt, also zu einer Zeit, wo die organische Chemie noch in ihrer ersten Entwickelung begriffen war, und jene Arbeit hatte auch hauptsächlich nur den Zweck, eine passende Entschälungsart der Seide aufzufinden.

*) *Ann. de Chim.* **65**, 44.

Nach Roard enthält die Rohseide 75—76 p.C. Faserstoff, 23—24 p.C. Seidenleim und ½ p C. Wachs. Ausserdem fand er in der gelben Seide noch $\frac{1}{60}$ p.C. Farbstoff.

Eine ausführlichere Untersuchung der Seide verdanken wir Mulder*). Er untersuchte gelbe neapolitanische und weisse levantische Amasinseide. Beide Sorten zeigten nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung.

Die Seide wurde zunächst Tage lang mit Wasser gekocht, bis das Filtrat durch Gerbstofflösung nicht mehr getrübt wurde, dann folgte eine Behandlung mit absolutem Weingeist und Aether, und schliesslich eine Extraction mit warmer concentrirter Essigsäure. Der Stoff, welcher von den genannten Lösungsmitteln nicht angegriffen wurde und mit rein weisser Farbe zurückblieb, wurde Fibroin oder Seidenfaserstoff genannt.

Die Quantitäten der ausgezogenen Stoffe ergeben sich aus folgender procentischer Zusammenstellung:

	Gelbe Seide.	Weisse Seide.
Seidenfaserstoff	53,35	54,05
In Wasser lösliche Stoffe	28,86	28,10
In Weingeist „ „	1,48	1,30
In Aether „ „	0,01	0,05
In Essigsäure „ „	16,30	16,50
	100,00	100,00

Die in Weingeist und Aether löslichen Substanzen führt Mulder als Wachsstoff (Cerin), Fettstoff und Harz auf. Bei der gelben Seide enthielten diese Auszüge auch den Farbstoff.

Der in Essigsäure lösliche Bestandtheil der Seide wird von Mulder Eiweissstoff genannt, doch soll die Menge desselben bedeutend grösser sein, als aus den obigen Zahlen hervorgeht. Wird nämlich der wässrige Auszug der Seide verdampft, so erhält man einen Rückstand, der in heissem Wasser nur noch theilweise löslich ist. Den unlöslichen Stoff betrachtet Mulder ebenfalls als Eiweissstoff, gemengt mit einigen durch Weingeist ausziehbaren Substanzen, während er den anderen Theil, welcher seine Löslichkeit in Wasser nicht verloren hatte, wegen seiner kle-

*) Pogg. Ann. 37, 594 u. 40, 253.

benden Beschaffenheit Seidengallerte oder Seidenleim genannt hat.

Nach Mulder hat die rohe Seide folgende Zusammensetzung:

	Gelbe Seide.	Weisse Seide.
Seidenfaserstoff	53,37	54,04
Seidenleim	20,66	19,08
Eiweissstoff	24,43	25,47
Wachsstoff	1,39	1,11
Farbstoff	0,05	—
Fett und Harz	0,10	0,30
	100,00	100,00

Ausser den genannten Stoffen fand Mulder noch eine flüchtige, eigenthümlich riechende Säure, die er Seidensäure nannte, welche aber nicht in quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden war. Wahrscheinlich wird diese Säure Valeriansäure oder Buttersäure sein, die in manchen Raupen vorzukommen scheint*).

Der Seidenfaserstoff enthielt 0,3 p.C., der Seidenleim 5,2 p.C. und der Eiweissstoff 11 p.C. Aschenbestandtheile.

Mulder ist der Ansicht, dass die Bestandtheile der Seide durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Essigsäure etc. keine Veränderung erlitten, dass also die oben aufgeführten Körper wirklich als nähere Bestandtheile der Seide zu betrachten seien. Erwägt man indessen, dass der mit kochendem Wasser bereitete Auszug der rohen Seide beim Verdampfen einen Rückstand hinterliess, welcher von demselben Lösungsmittel nur theilweise wieder aufgenommen wurde, so erscheint die Annahme Mulder's nicht vollkommen gerechtfertigt. — Der ungelöst bleibende aschenreiche Stoff, den Mulder dem Eiweiss zuzählt, war offenbar ein während des Abdampfens entstandenes Zersetzungsproduct, wofür schon der Umstand spricht, dass man je nach der Art des Abdampfens ganz verschiedene Mengen davon erhält; und da Städeler nachgewiesen hat, dass concentrirte

*) Reizt man die schön grün und schwarz gestreifte Raupe des Schwalbenschwanzes *(Papilio Machaon)*, so sondert sie, nach Städeler's Beobachtung, aus dem rothen vorstreckbaren Organ am Kopfe eine ziemlich reichliche Menge einer stark sauren Flüssigkeit ab, welche den widerwärtigen Geruch der concentrirten Valeriansäure *besitzt.*

Essigsäure auch auf Fibroin lösend einwirkt, so fehlt gegenwärtig jeder Beweis für die Anwesenheit von Albumin in der Seide.

Um zu erfahren, ob wirklich Eiweiss als Bestandtheil der Seide anzunehmen sei, habe ich einen Versuch mit frischen Cocons angestellt, da durch den Tödtungsprocess der Puppen der Eiweissstoff nothwendig gerinnen muss und daher das Albumin in der rohen Seide nicht mehr durch seine charakteristischen Eigenschaften nachgewiesen werden kann. Das nicht geronnene Albumin ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass es in Wasser löslich ist, dass es weder freiwillig noch auf Zusatz von Essigsäure gerinnt, dass es aber durch Erhitzen der Lösung in den coagulirten Zustand übergeht.

Ich zerschnitt eine Anzahl Cocons, entfernte die noch lebenden Puppen und extrahirte mit Wasser bei einer Temperatur von 40—50° C. Die erhaltene Flüssigkeit wurde von den Cocons abgegossen und bei derselben Temperatur vorsichtig concentrirt.

Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt Seidenleim in geringer, aber nachweisbarer Menge aufgelöst, aber sie coagulirte nicht beim Kochen, weder für sich, noch auf Zusatz von etwas Essigsäure. Ebensowenig erzeugte Ferrocyankalium in der mit Essigsäure versetzten Lösung einen Niederschlag. Die Abwesenheit von Albumin scheint mir dadurch erwiesen zu sein.

In dem Folgenden werde ich die wesentlichen Bestandtheile der Seide, das Fibroin und den Seidenleim, sowie die Spaltungsproducte dieser Stoffe besprechen.

1) *Fibroin.*

Mulder's Darstellung des Fibroins oder Seidenfaserstoffs wurde schon oben angeführt. Am raschesten erhält man nach ihm den Körper rein, indem man rohe Seide mit concentrirter Essigsäure auskocht und den Rückstand so lange mit Wasser auswäscht, bis er keine saure Reaction mehr zeigt. Auf die Weise hat Mulder ungefähr 53—54 p.C. Fibroin erhalten.

Wird zur Extraction der Seide eine mässig verdünnte Essigsäure angewandt, so gelangt man nach meiner Beobachtung nicht zu dem gleichen Resultat, denn nach 14 Tage langem Kochen von gelber Rohseide mit Essigsäure, welche 32 p.C. Essigsäurehydrat enthielt, betrug der Rückstand noch über 62 p.C. und es hing ihm hartnäckig ein gelber Farbstoff an, der auch durch Behandlung mit Weingeist nicht vollständig entfernt werden konnte.

Das nach Mulder's Methode dargestellte Fibroin hat das Ansehen der Seide, es ist aber viel zarter und biegsamer und von geringerer Cohärenz, so dass es sich leicht zerreissen lässt. Von concentrirten Säuren wird es schon in der Kälte gelöst, ebenso von concentrirter Kali- oder Natronlauge, während verdünnte Laugen es erst beim Erhitzen auflösen. — Neutralisirt man die sauren Lösungen mit einem Alkali oder die alkalischen mit einer Säure, so scheidet sich das Fibroin in voluminösen Flocken wieder ab. Mulder hebt als besonders merkwürdig hervor, dass das Fibroin bei diesen Ausscheidungen immer wieder in Faserform erscheine. Diese Angabe wird aber durch meine Versuche nicht bestätigt; mitunter kommt allerdings faserförmige Ausscheidung vor, häufig nimmt man aber selbst bei Anwendung des Mikroskops keine Spur davon wahr.

Das von Mulder dargestellte Fibroin enthielt 0,3 p.C. Asche. — Berechnet man aus seinen Analysen bei Zugrundelegung der neueren Atomgewichte die Zusammensetzung, so ergeben sich folgende Procentmengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	47,18	47,31	48,29	48,48
Wasserstoff	6,59	6,49	—	—
Stickstoff	—	—	17,67	17,02

Zur Stickstoffbestimmung bediente sich Mulder eines Apparates, den er vor dem Experimente mit Stickstoff gefüllt hatte. — Die Analysen I. und II. wurden ohne Anwendung von Sauerstoff ausgeführt, und da sich die Substanz nicht genügend mit Kupferoxyd mischen liess, so fallen diese Kohlenstoffbestimmungen zu niedrig aus. Bei *den Analysen* III. und IV. brachte Mulder in den hinte-

ren Theil des Verbrennungsrohres etwas chlorsaures Kali, um damit schliesslich einen Sauerstoffstrom zu entwickeln. — Verwirft man die beiden ersten Kohlenstoffbestimmungen, da dieselben entschieden mit einem grossen Fehler behaftet sind, so berechnet sich folgende mittlere Zusammensetzung für Mulder's Fibroin:

Kohlenstoff	48,39
Wasserstoff	6,54
Stickstoff	17,34
Sauerstoff	27,73
	100,00

Eine sehr einfache Darstellungsweise des Fibroins ist von Städeler*) angegeben worden. Nach ihm wird weisse oder gelbe Seide mit kalter 5 procent. Natronlauge übergossen, die Flüssigkeit nach etwa 18 Stunden abgepresst, dann ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure, die auf einen Theil rauchender Säure 20 Theile Wasser enthält, behandelt. Nachdem die Säure vollständig durch Waschen entfernt und das zurückbleibende Fibroin getrocknet ist, zeigt dasselbe unter dem Mikroskop noch die Form der entschälten Seide; die Fäden haben aber ihre Zähigkeit verloren und lassen sich leicht zu einem zarten voluminösen Pulver zerreiben. Die Ausbeute betrug zwischen 42 bis 50 p.C. Bei diesem Reinigungsverfahren wird also etwas Fibroin von dem Alkali gelöst, was aber nicht in Anschlag zu bringen ist, wenn es sich um eine rasche Darstellung dieses Stoffes handelt.

Städeler benutzte das nach seiner Methode dargestellte Fibroin nur um die Zersetzungsproducte zu studiren. Die Analyse wurde mir übertragen.

0,139 Grm. bei 125—130° C. getrocknetes Fibroin hinterliessen bei der Verbrennung 0,0005 Grm., also 0,36 p.C. Asche.

Bei den folgenden Angaben wurde die Asche in Abzug gebracht; die Substanz war bei 125—130° C. getrocknet.

I. 0,1915 Grm. gaben bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,3412 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. **111**, 12.

II 0,1814 Grm. gaben 0,3227 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt.

I. 0,183 Grm. gaben 31 C.C. feuchtes Gas bei 704 Mm. Druck und 12° C.

II. 0,233 Grm. gaben 39,5 C.C. feuchtes Gas bei 723 Mm. Druck und 9° C.

III. 0,3554 Grm. gaben 58 C.C. feuchtes Gas bei 718 Mm. Druck und 7° C.

Die obigen Angaben führen zu folgender procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	48,58	48,62	—	48,60
Wasserstoff	6,43	6,38	—	6,40
Stickstoff	18,69	19,33	18,66	18,89
Sauerstoff	26,30	25,67	—	26,11
	100,00	100,00		100,00

Ein dritter Weg, den ich zur Darstellung von reinem Fibroin eingeschlagen habe, ist folgender:

31,38 Grm. gelbe Seide (bei 120° C. getrocknet) wurden im Papin'schen Digestor sechs Mal nach einander jedes Mal 2 bis 3 Stunden lang bei dem Druck von 3 Atmosphären (133° C.) mit Wasser extrahirt. Die Auszüge werden später beim Seidenleim besprochen werden. Der Rückstand hatte eine blassgelbe Farbe, zeigte einen prächtigen Glanz und knirschte beim Zusammendrücken. Der Farbstoff konnte durch Digestion mit starkem Weingeist entzogen werden und nach dieser Behandlung wurde durch Aether nur noch eine Spur einer fettähnlichen Materie aufgenommen.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Fibroin wurde noch einige Male der Einwirkung des Wassers unter erhöhtem Druck (3—4 Atmosphären) ausgesetzt, ohne dass eine erhebliche Menge ausgezogen wurde. Bei jeder Auskochung betrug der Verdampfungsrückstand etwa 0,4 Grm. Wurde das Fibroin dagegen längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so konnte auf gleiche Weise ungefähr doppelt so viel in Wasser lösliche Substanz erhalten werden. Ein Versuch in kleinem Maasstabe zeigte ferner, dass das

Fibroin auch bei dem Druck von 8 Atmosphären (170° C.) nur spurweise gelöst wird.

Das zurückbleibende Fibroin betrug 66 p.C. der angewandten Seide. Obwohl es den früheren prächtigen Glanz verloren hatte, so hatte es doch noch immer das Ansehen der entschälten Seide. Die Elasticität war verloren, es liess sich leicht zerreissen, aber nicht zu Pulver zerreiben.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

0,2545 Grm. bei 125—130° getrocknetes Fibroin gaben bei der Verbrennung 0,0017 Grm. Asche = 0,66 p.C.

Bei den folgenden Angaben wurde die Asche in Abzug gebracht; die Substanz war bei 125 — 130° getrocknet worden.

0,1985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,3505 Grm. Kohlensäure und 0,1115 Grm. Wasser.

0,1515 Grm. gaben 0,2703 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung wurde das Fibroin mit Natronkalk verbrannt, das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und die Lösung zur vollständigen Trockne verdampft. Im Rückstande wurde das Chlor bestimmt und demgemäss der Stickstoffgehalt berechnet. 0,14 Grm. Fibroin lieferten 0,2641 Grm. Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	48,17	48,61	48,39
Wasserstoff	6,25	6,77	6,51
Stickstoff	18,40	18,40	18,40
Sauerstoff	27,18	26,22	26,70
	100,00	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung stimmt nahe überein mit der, welche bei der Analyse des nach Städeler's Methode dargestellten Fibroins gefunden wurde. Auch Mulder's Analysen weichen bis auf den Stickstoffgehalt nicht wesentlich davon ab.

Da aber nach Mulder die Seide nur 53—54 p.C. Fibroin enthalten soll, die von mir erhaltene Ausbeute aber 66 p.C. betrug, so war weiter zu untersuchen, ob dem analysirten Fibroin noch durch Behandeln mit Essigsäure jener

Stoff entzogen werden könne, den Mulder als Albumin angeführt hat. War dieses der Fall, so musste sich die Zusammensetzung wesentlich ändern.

Das noch übrige Fibroin wurde deshalb mit einer grossen Menge concentrirter Essigsäure (Essigsäurehydrat) längere Zeit im Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit abgepresst und der Rückstand noch einmal auf gleiche Weise behandelt. Nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen betrug der Gewichtsverlust des Fibroins ungefähr 6 p.C. Die essigsauren Auszüge hinterliessen beim Verdampfen einen braunen amorphen, unangenehm schmeckenden Extract, der in Wasser zum Theil löslich war. Wurde die essigsaure Lösung vor dem Eindampfen mit Ammoniak übersättigt, so entstand ein nicht bedeutender, aber sehr voluminöser Niederschlag, der getrocknet eine harte braune Masse darstellte.

Diese Substanzen eigneten sich offenbar nicht zur Analyse; es wurde daher nur das mit Essigsäure extrahirte Fibroin, nachdem es zwischen 125—130° getrocknet war, analysirt.

0,227 Grm. hinterliessen bei der Verbrennung 0,0008 Grm. Asche = 0,35 p.C. Dieser Aschengehalt wurde bei den folgenden Angaben in Abzug gebracht.

0,2674 Grm. gaben 0,4713 Grm. Kohlensäure und 0,1466 Grm. Wasser.

0,159 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung, die auf gleiche Weise wie früher ausgeführt wurde, 0,2968 Grm. Chlorsilber.

Es berechnet sich daraus folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	48,06
Wasserstoff	6,02
Stickstoff	18,21
Sauerstoff	27,71
	100,00

Diese Zusammensetzung stimmt mit Analyse I. des von mir dargestellten Fibroins so gut überein, dass ich glaube daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass dem Fibroin durch Essigsäure kein besonderer Stoff entzogen wird, sondern dass die bei der angegebenen Behandlung erhaltenen

amorphen Materien nur Zersetzungsproducte des Fibroins sind. Dass in den frischen Cocons kein Albumin enthalten ist, habe ich schon oben durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, und es ist gewiss kein Grund vorhanden, den durch Essigsäure erhaltenen Extract eine albuminartige Substanz zu nennen.

Die rohe Seide wäre demnach einfacher zusammengesetzt, wie Mulder annimmt, und der Gehalt an Fibroin würde mindestens 66 p.C. betragen. Vielleicht kommt Roard's Angabe (75–76 p.C.) der Wahrheit am nächsten. Es ist schon von Städeler nachgewiesen worden, dass das Fibroin in Essigsäure keineswegs unlöslich ist; auch er sprach die Ansicht aus, dass der Fibroingehalt der Seide grösser sei, wie Mulder annimmt. Bei Wiederholung der Versuche fand ich diese Löslichkeit bestätigt, und es wird davon um so mehr aufgenommen, je länger es der Luft ausgesetzt worden ist. Als ich Fibroin in einem verschlossenen Glasrohr mit Essigsäure auf 170° C. erhitzte, verschwanden die Fäden vollständig und es blieb eine geringe Menge einer Substanz zurück, die abfiltrirt und getrocknet Seidenglanz zeigte und unter dem Mikroskop das Ansehen von kleinen Stäbchen hatte.

Vergleicht man Mulder's Analysen mit denen, welche von mir ausgeführt worden sind, so nimmt man nur im Stickstoffgehalt einen erheblichen Unterschied wahr. Ohne Zweifel muss diese Abweichung auf Rechnung der Bestimmungsmethode geschrieben werden.

Obwohl es gewagt ist, für solche Substanzen, zu denen das Fibroin gehört, mit denen man keine Verbindungen darstellen, und für die man kein Aequivalentgewicht berechnen kann, eine chemische Formel aufzustellen, so dürfte es doch von Interesse sein, den einfachsten Ausdruck zu berechnen, wodurch die Zusammensetzung repräsentirt wird. Diess Aequivalentverhältniss wird durch die Formel:

$$C_{30}H_{22}N_5O_{12}$$

ausgedrückt. Mit den procentischen Mengen, welche dieser Formel entsprechen, stelle ich die Mittel der Analysen zusammen, welche mit Fibroin nach verschiedenen Methoden dargestellt, gemacht wurden. Mit a bezeichne ich die Ana-

lysen des von mir erhaltenen Fibroins, welches durch alleinige Extraction der Seide mit Wasser, Weingeist und Aether gewonnen war, mit b die Analyse des mit Essigsäure behandelten Fibroins.

		Berechnet.		a.	b.	Städeler.	Mulder.
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	48,77	48,39	48,06	48,60	48,39
23 „	Wasserstoff	23	6,24	6,51	6,02	6,40	6,54
5 „	Stickstoff	70	18,97	18,40	18,21	18,89	17,34
12 „	Sauerstoff	96	26,02	26,70	27,71	26,11	27,73
		369	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die aufgestellte Formel erhält dadurch einigen Werth, dass sie uns gestattet, das Verhältniss darzulegen, in welchem das Fibroin zu seinem Hauptbegleiter, dem Seidenleim, steht, wovon im folgenden Abschnitte die Rede sein wird.

Nach Städeler's Untersuchung gehört das Fibroin bekanntlich zu den Substanzen, welche bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin liefern, und das letztere erhielt er daraus in grösserer Menge, als aus irgend einer anderen Substanz. Durchschnittlich wurden 5 p.C. Tyrosin erhalten. Da aber bei derartigen Zersetzungen die Ausbeute von der Menge der angewandten Schwefelsäure und der Dauer des Kochens abhängt, und Städeler bei einem Versuch beobachtet hatte, dass neben Leucin und Tyrosin noch ein dritter krystallinischer Stoff entstanden war, in welchem Falle sich zugleich in der Lauge durch die Reaction mit alkalischer Kupferlösung die Gegenwart von Zucker zu erkennen gab, so wurde ich von Herrn Prof. Städeler veranlasst, die Zersetzung des Fibroins noch einmal zu wiederholen.

Eine grössere Quantität Fibroin, das nach Städeler's Methode dargestellt war, wurde sehr anhaltend mit Schwefelsäure von der bekannten Verdünnung gekocht und Sorge getragen, dass das Destillat fortwährend in den Kolben zurückfloss. Darauf wurde mit Kalk neutralisirt und das Filtrat auf Zucker geprüft. Es trat jedoch keine Reduction der alkalischen Kupferlösung ein; vielleicht hatte die Kochung mit Schwefelsäure zu lange gedauert und der die Zuckerreaction gebende Körper eine Veränderung erlitten.

Als die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt wurde, schied sich neben Gyps eine sehr ansehnliche Menge von Tyrosin aus. Die davon abfiltrirte Mutterlauge wurde durch Behandeln mit Barytwasser und darauf folgende Fällung mit kohlensaurem Ammoniak von den letzten Antheilen Gyps befreit, zum Syrup verdampft und mit Weingeist extrahirt. Die erhaltene Lösung enthielt neben einer syrupförmigen Materie das Leucin, während eine weisse bröckliche Masse zurückblieb, die sich mit Zurücklassung von etwas Tyrosin leicht in Wasser löste. — Die Gesammtausbeute an Tyrosin betrug nahezu 8 p.C.

Die wässrige Lösung enthielt noch Baryt. Sie wurde deshalb vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Filtrat durch Verdampfen concentrirt, worauf harte, süss schmeckende, in 4,2 Th. Wasser lösliche Krystalle anschossen, die ihr Gewicht bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure nicht veränderten.

0,3538 Grm. der lufttrocknen Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,419 Grm. Kohlensäure und 0,2157 Grm. Wasser.

0,245 Grm. lieferten, mit Natronkalk verbrannt, eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,461 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

Diese Analyse führt zu der Formel des Glycins:

$$C_4H_5NO_4.$$

		Berechet.		Gefunden.
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	32,00	32,12
5 „	Wasserstoff	5	6,67	6,78
1 „	Stickstoff	14	18,66	18,36
4 „	Sauerstoff	32	42,67	42,74
		75	100,00	100,00

Ferner hinterliess die lufttrockene Kupferverbindung beim Verbrennen 34,32 p.C. Kupferoxyd, entsprechend der Formel: $C_4H_4CuNO_4 + aq.$, welche 34,61 p.C. Kupferoxyd verlangt. — Auch die Löslichkeit des erhaltenen Glycins in Wasser stimmte mit aus Hippursäure dargestelltem Glycin überein, während das Ansehen der Krystalle auch nach mehrfachem Umkrystallisiren etwas abweichend war.

Wie es scheint, bildet sich das Glycin aus dem Fibroin hauptsächlich erst bei längerem Kochen mit Schwefelsäure

Bei ungenügendem Kochen erhält man neben Tyrosin und sehr viel Leucin eine ansehnliche Menge eines süss schmeckenden Syrups; wird die Kochung genügend lange fortgesetzt, so verschwindet die syrupförmige Materie bis auf ein Minimum, man erhält fast nur krystallinische Producte, von denen Leucin und Glycin den Hauptbestandtheil ausmachen. Beide kommen in etwa gleicher Menge unter den Zersetzungsproducten des Fibroins vor, in etwa 5 Mal grösserer Menge wie das Tyrosin.

2) *Seidenleim.*

Der Seidenleim, für den ich den Namen *Sericin* vorschlagen möchte, hat mit den gewöhnlichen Leimarten die Eigenschaft gemein, dass seine Lösung bei hinreichender Concentration zu einer Gallerte erstarrt; er unterscheidet sich davon aber wesentlich durch seine Zersetzungsproducte, die ganz verschieden sind von denen der gewöhnlichen Leimarten.

Wie schon erwähnt, erhält man den Seidenleim durch Auskochen der rohen Seide mit Wasser. Durch vorläufige Versuche überzeugte ich mich, dass aus einer solchen Lösung der Leim zum allergrössten Theil mit Bleizucker und noch vollständiger mit Bleiessig gefällt werden kann, und dass diese Niederschläge, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ein farbloses Filtrat liefern, das bei gehöriger Concentration gallertförmig gerinnt und beim Eintrocknen eine dem gewöhnlichen Leim ganz ähnliche Masse liefert, die sich in Wasser vollständig wieder auflöst. Auf dieses Verhalten liess sich ein zweckmässiges Verfahren gründen, um den Leim in grösserer Menge darzustellen.

Die Seide wurde etwa 3 Stunden lang mit Wasser gekocht, dann abgepresst und die klare Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag bestand aus fest zusammenhängenden Klumpen, die sich gut auswaschen liessen. Er wurde in destillirtem Wasser zertheilt, erhitzt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male auf gleiche Weise mit Wasser und Schwefelwasserstoff behandelt.

So leicht es gewesen war, bei dem Versuche in kleinem Maassstabe ein farbloses Filtrat zu erhalten, so glückte doch

dieses, wahrscheinlich wegen der grösseren Concentration der Lösungen, jetzt nicht. Das Filtrat war durch Schwefelblei gebräunt und schwärzte sich bei einer neuen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ohne dass ein abfiltrirbarer Niederschlag entstand.

Die Flüssigkeit wurde deshalb auf ein mässiges Volumen eingedampft und mit so viel Weingeist versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entstand und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war. Durch den Weingeist wurde eine kleine Menge Leim gefällt, der das vorhandene Schwefelblei einhüllte und mit niederriss; ebenfalls befand sich in diesem Niederschlage der grösste Theil der unorganischen Salze, welche die Lösung enthalten hatte.

Das farblose Filtrat wurde nun mit einer ansehnlichen Menge Weingeist vermischt, wodurch der Leim in dicken weissen Flocken gefällt wurde. Der Niederschlag wurde gesammelt, zuerst mit Weingeist, dann mit Aether ausgekocht und schliesslich in gelinder Wärme getrocknet und zerrieben.

So dargestellt, bildet der Seidenleim ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Pulver, das mit Wasser übergossen bedeutend aufquillt und sich leichter in heissem Wasser auflöst wie gewöhnlicher Leim. Eine Lösung, welche weniger als 1 p.C. Seidenleim enthält, gesteht beim Erkalten noch zu einer consistenten Gallerte, die aber durch anhaltendes Kochen, sowie auf Zusatz von Essigsäure, Kali oder Natron diese Eigenschaft verliert. Wird die Gallerte in dünner Schicht eingetrocknet, so hat sie ganz das Ansehen des gewöhnlichen Leim. Gerbsäure erzeugt einen weissen dickflockigen Niederschlag. Gelbes und rothes Blutlaugensalz bringen in der mit Essigsäure versetzten Lösung keinen Niederschlag hervor. Schwefelsäure, Thonerde und die Salze der meisten schweren Metalle erzeugen Niederschläge, die zum Theil beim Erhitzen, sowie in einem Ueberschuss der Fällungsmittel löslich sind.

Wird der Seidenleim auf Platinblech erhitzt, so erweicht er, bläht sich auf unter Entwickelung des Geruchs von brennendem Horn und hinterlässt eine voluminöse Kohle

die beim Verbrennen etwas weisse Asche zurücklässt. Er enthält keinen Schwefel.

Für die Analyse wurde der Seidenleim bei 125 bis 130° getrocknet.

0,2946 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0037 Grm. = 1,25 p.C. Asche, welche bei den folgenden Angaben in Abzug gebracht wurde.

I. 0,2952 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,4796 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser.

0,2003 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode 32 C.C. feuchtes Gas bei 9° und 730 Mm. Druck.

II. 0,3407 Grm. gaben 0,5506 Grm. Kohlensäure und 0,191 Grm. Wasser.

0,2284 Grm., mit Natronkalk verbrannt, lieferten eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,4248 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	44,31	44,32	44,32
Wasserstoff	6,14	6,23	6,18
Stickstoff	18,43	18,15	18,30
Sauerstoff	31,10	31,30	31,20
	100,00	100,00	100,00

Ich habe auch die Substanz untersucht, welche der Seide durch Erhitzen mit Wasser im Papin'schen Digestor entzogen war. Mit Weingeist gefällt, getrocknet und zerrieben, bildete sie ebenfalls ein weisses Pulver, das aber die Eigenschaft mit Wasser zu gelatiniren vollständig verloren hatte. Ohne Zweifel war eine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, denn die Analysen führten zu abweichenden Resultaten.

Versucht man aus den mitgetheilten Analysen des reinen Seidenleims eine Formel zu berechnen, so gelangt man zu dem einfachsten Ausdruck:

$$C_{30}H_{23}N_8O_{16}.$$

Dieser Formel entspricht folgende procentische Zusammensetzung*):

			Berechnet.		Gefunden.
30	Aeq.	Kohlenstoff	180	44,67	44,32
25	„	Wasserstoff	25	6,21	6,18
5	„	Stickstoff	70	17,62	18,30
16	„	Sauerstoff	128	31,50	31,20
			303	100,00	100,00

Vergleicht man diese Formel mit der des Fibroins so scheint sich ein sehr naher Zusammenhang zwischen beiden Körpern herauszustellen. Beide Formeln unterscheiden sich nur durch 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser, welche der Seidenleim mehr enthält:

$$\underset{\text{Fibroin.}}{C_{30}H_{23}N_5O_{12}} + 2O + 2H\dot{O} = \underset{\text{Seidenleim.}}{C_{30}H_{25}N_5O_{16}}.$$

Da, wie oben mitgetheilt worden ist, reines Fibroin, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat, wiederum von Wasser und von Essigsäure angegriffen wird, so hielt ich anfangs den wirklichen Uebergang von Fibroin durch Oxydation in Seidenleim für wahrscheinlich. Die abweichenden Zersetzungsproducte beider Körper, namentlich das Fehlen von Glycin und das Auftreten eines kohlenstoffreicheren Körpers bei der Zersetzung des Seidenleims durch Schwefelsäure scheinen aber doch mit dieser Annahme nicht in Einklang gebracht werden zu können. Immerhin aber steht der Seidenleim dem Fibroin näher als den gewöhnlichen Leimarten, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

Etwa 6 Grm. Seidenleim wurden in einer siedenden Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser gelöst und 9 Stunden lang in einem Apparat gekocht, in welchem das verdampfende Wasser sich fortwährend condensirte und zurückfloss. Nach der Kochung wurde die Flüssigkeit mit Kalkmilch übersättigt, dann filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und auf ein mässiges Volumen verdampft. Beim Erkalten schoss eine ansehnliche Menge Ty-

*) Mulder's Analysen stimmen weder unter sich noch mit den meinigen überein. Bei Zugrundelegung der neueren Atomgewichte führen sie zu folgender Zusammensetzung des Seidenleims:

Kohlenstoff	46,09	45,89	46,12
Wasserstoff	6,01	5,96	5,93
Stickstoff	19,19	16,32	16,32
Sauerstoff	28,71	31,83	31,63

rosin, gemengt mit Gyps, an, die auf bekannte Weise von einander getrennt wurden.

Aus dem Filtrat wurde nun auf gleiche Weise, wie früher beim Fibroin angegeben worden ist, der Gyps entfernt und die Flüssigkeit vorsichtig weiter concentrirt. Zuerst schoss noch Tyrosin an, später erschienen Drusen von Erbsengrösse, die aus kleinen harten, etwas süsslich schmeckenden Krystallen zusammengesetzt waren. Zuletzt trat Leucin auf, das aus der syrupförmigen Mutterlauge nur langsam krystallisirte. Die gesammte Ausbeute an Tyrosin betrug gegen 5 p.C. Von dem in Drusen krystallisirenden Körper wurden nahezu 10 p.C. erhalten, während Leucin in sehr geringer Menge auftrat. Es konnte nicht mit genügender Sicherheit quantitativ bestimmt werden.

Zur Reinigung wurden die drusenförmigen Krystalle wiederholt umkrystallisirt und durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit. Sie hatten grosse Aehnlichkeit mit Glycin und ich glaube sie auch dafür halten zu dürfen, obwohl sie früher angeschossen waren wie das Leucin; diese Abweichung konnte in der syrupförmigen Beschaffenheit der Mutterlauge ihren Grund haben, denn es ist bekannt, dass die Löslichkeitsverhältnisse der Körper durch die Gegenwart von amorphen hygroskopischen Materien häufig geändert werden. Die Darstellung und die Analyse der Kupferverbindung musste darüber Aufschluss geben.

Ich löste die Krystalle in Wasser, kochte anhaltend mit Kupferoxydhydrat und verdampfte das blaue Filtrat auf ein kleines Volumen. Es schoss eine Verbindung in blauen mikroskopischen Nadeln an, die mir aber weit löslicher zu sein schien wie das Glycinkupfer, obwohl sie im getrockneten Zustande die grösste Aehnlichkeit mit dieser Verbindung hatte.

0,3565 Grm. der lufttrockenen Krystalle veränderten ihr Gewicht nicht bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure und hinterliessen beim Verbrennen 0,1021 Grm. Kupferoxyd.

Diesen Bestimmungen zufolge waren die Krystalle keine Glycinverbindung, sie enthielten nur 28,64 p.C. Kupferoxyd,

während die Formel des Glycinkupfers 34,61 p.C. Kupferoxyd verlangt. In der That ergab auch die weitere Untersuchung eine durchaus abweichende Zusammensetzung. Ich werde den in Frage stehenden Körper unter dem Namen Serin beschreiben.

3) *Serin.*

Um das Serin in grösserer Menge darzustellen, kann man sich einer rohen Seidenleimlösung bedienen. Die anzuwendende Seide wird sehr zweckmässig, wie dieses in den Färbereien häufig zum Entschälen geschieht, im Sack gedämpft, bis die Oberfläche hinreichend erweicht ist, worauf man sie kurze Zeit in siedendes Wasser einträgt. Um eine genügend concentrirte Leimlösung zu erhalten, behandelt man mehrere Portionen Seide mit derselben Quantität Wasser und verdampft dann die Lösung so weit, dass sie 7—8 p.C. Seidenleim enthält. Darauf wird sie mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumen Schwefelsäure vermischt und in einem Kolben gekocht, der mit einer Vorrichtung versehen ist, damit das verdampfende Wasser sich condensirt und zurückfliesst. Beim Kochen in einem Kessel erhält man auch bei Ersatz des verdampfenden Wassers gewöhnlich ein schlechtes Resultat. — Je länger die Kochung fortgesetzt wird, um so mehr vermindert sich die neben den krystallinischen Producten auftretende syrupförmige Materie, niemals verschwindet diese aber so weit, wie beim Kochen des Fibroins mit Schwefelsäure. Hat man eine grössere Quantität Seidenleim in Arbeit genommen, so ist ein etwa 24stündiges Kochen anzurathen, um die syrupförmigen Stoffe, welche die Krystallisation der Producte erschweren, möglichst zu beseitigen.

Die Flüssigkeit wird nun mit Kalk übersättigt, filtrirt und während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiessen zunächst Tyrosin und Gyps an, nach weiterem Verdampfen erscheinen die zu Drusen verwachsenen Krystalle des Serins und zuletzt krystallisirt aus der syrupförmigen Mutterlauge Leucin in geringer Menge. — Glycin wurde bei der Zersetzung des reinen Seidenleims nicht beobachtet.

Zur Reinigung wird das von der Mutterlauge durch Pressen befreite Serin in der 40fachen Menge kalten Wassers gelöst, von etwas ungelöst bleibendem Tyrosin abfiltrirt und mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vermischt. Es entsteht dadurch ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Kalk, den man durch Filtration entfernt, worauf man zur Krystallisation verdampft. Sollte das so gewonnene Serin noch nicht völlig farblos sein, so löst man es noch einmal in Wasser, vermischt die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig, filtrirt und verdampft das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Krystallisation.

Das reine Serin bildet farblose, dem klinorhombischen System angehörende Krystalle, die bei langsamem Anschiessen eine ziemliche Grösse erreichen können. Gewöhnlich erhält man sie zu Drusen oder Krusten verwachsen. Sie sind hart und spröde, lösen sich bei 10° in 32, bei 20° in 24,2 Theilen Wasser, reichlicher in heissem, und sind in Weingeist und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Die Krystalle sind wasserfrei. Stark erhitzt zersetzen sie sich unter Bräunung und Entwickelung eines Geruchs nach verbrennendem Horn.

0,3670 Grm. Serin gaben bei der Verbrennung 0,4581 Grm. Kohlensäure und 0,2208 Grm. Wasser.

0,2202 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,3015 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel:

$$C_6H_7NO_6,$$

			Berechnet.	Gefunden.
6	Aeq.	Kohlenstoff	36	34,28	34,12
7	„	Wasserstoff	7	6,66	6,68
1	„	Stickstoff	14	13,33	13,35
6	„	Sauerstoff	48	45,73	45,85
			105	100,00	100,00

Das Serin unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Alanin nur durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es mehr enthält, und wie dieses kann es sich mit Basen und mit Säuren verbinden.

Kocht man eine Serinlösung mit Kupferoxydhydrat oder

selbst mit geglühtem Kupferoxyd, so wird das Kupfer gelöst, und man erhält eine tiefblaue Flüssigkeit, aus der beim Erkalten tief gefärbte, dem Glycinkupfer und Alaninkupfer ähnliche Krystalle anschiessen. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

0,2928 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2823 Grm. Kohlensäure und 0,1174 Grm. Wasser.

0,1288 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,1295 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

0,1016 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0292 Grm. Kupferoxyd = 28,74 p.C. — Nach einem früher mitgetheilten Versuche hatten 0,3565 Grm. der Verbindung 0,1021 Grm. = 28,64 p.C. Kupferoxyd gegeben. — Demnach enthält die Verbindung im Mittel 28,7 p.C. Kupferoxyd oder 22,92 p.C. Kupfer.

Das Serinkupfer hat demgemäss die Zusammensetzung:

$C_6H_6CuNO_6$.

			Berechnet.		Gefunden.
6	Aeq.	Kohlenstoff	36	26,52	26,38
6	„	Wasserstoff	6	4,42	4,45
1	„	Kupfer	31,7	23,36	22,92
1	„	Stickstoff	14	10,31	9,82
6	„	Sauerstoff	48	35,39	36,43
			135,7	100,00	100,00

Auch mit Silber kann sich das Serin in ähnlicher Weise verbinden, aber die Verbindung ist schwer rein zu erhalten, indem sich die Lösung beim Abdampfen und bei Einwirkung des Lichtes partiell unter Reduction von Silber zersetzt.

Kocht man eine Serinlösung mit kohlensaurem Baryt, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure eine alkalisch reagirende Barytverbindung, die aber nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten war.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Serin weit leichter als in Wasser, ohne dieselben zu neutralisiren. Die Verbindungen sind krystallisirbar, zersetzen sich aber ziemlich leicht.

Löst man Serin in concentrirter Salzsäure und stellt die Lösung zur Verdunstung unter eine Glocke neben Kalk,

und Schwefelsäure, so krystallisirt *salzsaures Serin:*

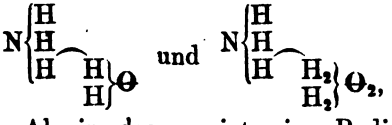
$$C_6H_7NO_6 . HCl,$$

in concentrisch gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, deren Zusammensetzung vollständig mit der Formel übereinstimmte. Die Verbindung ist in Wasser äusserst leicht löslich, wenig in Weingeist. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so verliert sie einen Theil der Säure. Eine Verbindung dieses Salzes mit Platinchlorid scheint nicht zu existiren.

Salpetersaures Serin: $C_6H_7NO_6 . HO, NO_5$, erhielt ich durch Fällen des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, um einen geringen Silberüberschuss zu entfernen, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Kalk, bis das Gewicht constant war. Das Salz krystallisirt in sehr leicht löslichen mikroskopischen Nadeln.

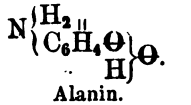
Auch ein krystallinisches schwefelsaures Salz habe ich dargestellt, während es mir nicht gelang, eine Verbindung mit Essigsäure zu erhalten.

Das Serin ist dem Mitgetheilten zufolge offenbar ein dem Alanin nahe stehender Körper. Beide lassen sich vom combinirten Typ Ammoniak + Wasser ableiten,

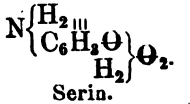


und

wenn wir im Alanin das zweiatomige Radical der Milchsäure, im Serin das dreiatomige Radical der Glycerinsäure annehmen:

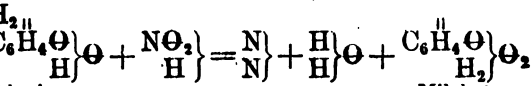


Alanin.



Serin.

Da nun das Alanin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Milchsäure liefert,



Alanin — Milchsäure

so stand zu erwarten, dass das Serin unter gleichen Umständen in Glycerinsäure übergehen werde:

$$\underset{\text{Serin.}}{N\left\{\begin{matrix}H_2\\ C_6\overset{\text{III}}{H_3}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \underset{\text{Glycerinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6\overset{\text{III}}{H_3}\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. — Eine wässrige Serinlösung wurde bei guter Abkühlung so lange mit salpetriger Säure behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand. Dann wurde die Lösung in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, und der syrupförmige Rückstand einige Male in Weingeist aufgenommen und zur Trockne verdampft. Die Glycerinsäure blieb in Form eines zähen Syrups zurück, der über Schwefelsäure gestellt keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und an der Luft begierig Wasser anzog. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelte sich ein Geruch, ähnlich dem von verbrennendem Zucker.

Für die Analyse wurde das Kalksalz dargestellt. Es schoss in warzenförmigen Krystallaggregaten an, die in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich waren.

0,381 Grm. der lufttrocknen Krystalle veränderten ihr Gewicht nicht über Schwefelsäure und lieferten durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Niederschlags 0,1315 Grm. kohlensauren Kalk = 13,81 p.C. Calcium.

Die Formel des glycerinsauren Kalks: $C_6H_5CaO_8 + 2$ aq. verlangt 13,98 p.C.

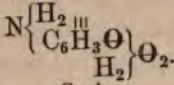
Als die Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig vermischt wurde, entstand ein weisser Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht auflöste. Salpetersaures Silber brachte keine Fällung hervor; beim Kochen schied sich metallisches Silber ab.

Diese Reaction und die Analyse des Kalksalzes lassen keinen Zweifel darüber, dass die aus dem Serin erhaltene Säure in der That Glycerinsäure war.

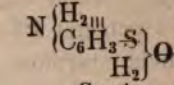
Da Glycerinsäure und Milchsäure in naher Beziehung zu einander stehen, und die erste sich in die letzte umwandeln lässt, so steht zu erwarten, dass durch reducirende Einflüsse sich auch das Serin in Alanin wird überführen lassen.

Auch Serin und Cystin scheinen nahverwandte Körper

zu sein; beide unterscheiden sich in der Zusammensetzung nur durch 1 At. Schwefel, welches das Cystin an der Stelle von Sauerstoff enthält. Das Verhältniss in welchem beide Körper zu einander stehen, dürfte sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:



Serin.



Cystin.

Prof. Städeler, unter dessen Leitung ich die vorliegende Untersuchung ausgeführt habe, ist gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche die Umwandlung des Serins in Alanin und Cystin zum Zweck haben.

III. Ueber den Xanthingehalt der Leber.

Von

Prof. **A. Almén** aus Upsala.

Das Xanthin, das man viele Jahre hindurch nur als Bestandtheil einiger seltener Harnsteine kannte, hat sich in neuerer Zeit, hauptsächlich durch die Untersuchungen von Cloëtta, Neukomm, Städeler und Scherer, als ein im Organismus verbreiteter Stoff erwiesen. Dem letztgenannten Forscher gelang es auch, das Xanthin von einigen ähnlichen Körpern, vom Hypoxanthin und Guanin zu trennen, wobei er das Verhalten der genannten Stoffe gegen verdünnte Salzsäure benutzte, worin das Xanthin äusserst schwer löslich ist, während sich Hypoxanthin und Guanin ohne Schwierigkeit darin auflösen. Im Pferdefleisch fand Scherer*) das Xanthin von einer überwiegenden Menge Hypoxanthin begleitet, in der Pancreasdrüse des Ochsen kam es zugleich mit Guanin vor.

Während meines Aufenthaltes in Zürich habe ich auf den Wunsch des Herrn Prof. Städeler die Leber des Ochsen auf ihren Gehalt an Xanthin und xanthinähnlichen Stoffen untersucht und dabei dasselbe Abscheidungsverfahren**) befolgt, das derselbe bei seiner Untersuchung des

*) Ann. der Chem. u. Pharm. **112**, 257.

) Ann. der Chem. u. Pharm. **116, 102.

Muskelfleisches und verschiedener Organe von Thieren in Anwendung brachte.

Fünf Kilogrammen gehackte und mit Glaspulver fein zerriebene Ochsenleber wurden mit dem gleichen Gewicht Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt und einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Darauf wurde gepresst und der Rückstand noch einmal mit Wasser von etwa 80° extrahirt. Beide Auszüge wurden vermischt, der Weingeist abdestillirt und die zurückbleibende trübe Flüssigkeit colirt und mit Bleizucker gefällt. Der entstandene Niederschlag war so schleimig, dass er sich nicht abfiltriren liess, er ging aber beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einer zähen, fest am Boden haftenden Masse zusammen, in welcher weder Xanthin noch Hypoxanthin nachweisbar waren, und von der sich die hellgelbe Flüssigkeit völlig klar abgiessen liess.

Als diese Flüssigkeit auf etwa 500 C.C. concentrirt wurde, schied sich eine dunkle huminartige Substanz ab, welche frei von Xanthin war. Die davon abfiltrirte braune Flüssigkeit wurde mit Bleiessig bis zur *stark* alkalischen Reaction versetzt, der reichliche Niederschlag nach 22stündigem Stehen auf einem Filtrum gesammelt und gewaschen und das Filtrat mit so viel essigsaurem Quecksilberoxyd vermischt, dass die Flüssigkeit noch eine schwach alkalische Reaction beibehielt. Der dadurch entstandene gelblichweisse Niederschlag färbte sich allmählich grau durch Reduction von Quecksilber. Er wurde nach 12stündigem Stehen auf einem Filtrum gesammelt und gewaschen.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten und durch Schwefelwasserstoff von Blei und Quecksilber befreiten Flüssigkeit konnte nach erfolgter Concentration durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd kein Xanthin oder Hypoxanthin mehr gefällt werden; diese Körper mussten somit vollständig in den durch Bleiessig und durch essigsaures Quecksilberoxyd entstandenen Niederschlägen enthalten sein.

Der durch Bleiessig entstandene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, siedend filtrirt und das Schwefelblei noch einmal mit Wasser

ausgekocht. Aus den Filtraten schieden sich beim Eindampfen Xanthinkrusten ab, die nach etwa 36stündigem Stehen auf einem Filtrum gesammelt wurden. Sie zeigten nur geringe Färbung und wogen getrocknet 0,598 Grm. — Die zum Syrup verdampfte Mutterlauge, die nicht ganz unbedeutend war, setzte bei längerem Stehen schöne farblose Krystalle ab, die sich durch Form, Löslichkeitsverhältnisse und Reaction als *Inosit* zu erkennen gaben.

Der Quecksilberniederschlag wurde auf gleiche Weise wie die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das farblose Filtrat auf ein sehr kleines Volumen verdunstet, wobei körnige, auf der Oberfläche umherschwimmende Krusten sich abschieden. Sie wurden nach 36stündigem Stehen gesammelt. Ihr Gewicht betrug 0,403 Grm. Aus der Mutterlauge konnte kein Xanthin mehr erhalten werden.

Die aus beiden Niederschlägen erhaltene Xanthinmenge betrug nach den obigen Angaben 1,001 Grm., also 0,02 p.C. vom Gewicht der Leber; es unterliegt aber keinem Zweifel, dass diese Bestimmung etwas zu niedrig ausgefallen ist.

Um eine genauere Bestimmung zu machen und um zugleich eine zur Prüfung auf Hypoxanthin und Guanin genügende Menge des rohen Xanthins zu erhalten, wurden noch einmal 26 Kilogrm. Ochsenleber in Arbeit genommen. Das Verfahren dabei war das schon angegebene, nur wurde eine gesonderte Untersuchung des weingeistigen und des wässrigen Auszuges vorgenommen. Auch wurden die Niederschläge, um sie möglichst von anhängender Mutterlauge zu befreien, zwischen Papier gepresst, dann mit wenig Wasser angerieben und noch einige Male filtrirt und gepresst, ehe sie mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden.

Die Ausbeute an Xanthinkörpern betrug 6,24 Grm., also 0,024 p.C. vom Gewicht der Leber, was fast genau mit der Quantität übereinstimmt, die von Städeler mittelst Bleiessig und essigsaurem Quecksilberoxyd aus Hundefleisch abgeschieden wurde. — Der weingeistige Auszug gab eine reichlichere Ausbeute wie der wässrige; das Verhältniss war fast genau 3 : 2. Die Quantitäten im Blei- und Quecksilberniederschlage fallen sehr wechselnd aus; setzt man die im Bleiniederschlage enthaltene Xanthinmenge = 1, so er-

geben sich aus den angestellten drei Versuchen die Zahlen 1 : 0,67, 1 : 0,8 und 1 : 2,13. Je concentrirter die mit Bleiessig zu fällende Lösung ist und je länger man den Niederschlag stehen lässt, um so reicher ist er an Xanthin und xanthinähnlichen Körpern.

Zur Reinigung wurden die erhaltenen Krystallisationen (7½ Grm.) in verdünntem Ammoniak gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak vermischt. Bei der Lösung blieb etwas *oxalsaurer* Kalk zurück und durch das kohlensaure Ammoniak entstand ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme verdunstet, worauf sich die gelösten Stoffe theils in Krusten, theils als gelbliches oder fleischfarbenes Pulver abschieden. Durch diese Reinigung hatte das Gewicht um 0,24 Grm. abgenommen.

Um etwa vorhandenes Hypoxanthin oder Guanin vom Xanthin zu trennen, wurde eine Kochung mit 400 C.C. verdünnter Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure und 5 Theile Wasser) vorgenommen und das Ganze 12 Stunden lang bei Seite gestellt. Die Lösung, welche das Hypoxanthin oder Guanin enthalten musste, wurde vom Xanthin abfiltrirt und lieferte beim Verdampfen gelbliche Krusten, die unter dem Mikroskop ganz die Formen des salzsauren Xanthins zeigten. Auch die von den Krusten abfiltrirte Mutterlauge lieferte beim Verdampfen nicht die nadelförmigen Krystalle des salzsauren Hypoxanthins oder Guanins, und selbst die zuletzt anschiessenden Krystalle gaben nicht die von Scherer angegebene Reaction des reinen Hypoxanthins, sondern ganz die des Xanthins; mit Salpetersäure verdampft blieb ein citrongelber Fleck, der beim Befeuchten mit Natron hochroth und beim Erwärmen violet wurde. — Demnach schien also neben Xanthin keine wesentliche Menge von Hypoxanthin oder Guanin in der Leber vorzukommen, was noch weiter durch die Elementaranalyse dargethan wurde.

Um das Xanthin von Farbstoff zu befreien, wurde es in mässig verdünnter heisser Salzsäure gelöst, mit Blutkohle digerirt und das Filtrat eingedampft. Es schied sich bald eine reichliche Menge farbloser Krystalle ab, die ganz

die Form des von Prof. Städeler aus dem Langenbeck'schen Xanthinstein dargestellten salzsauren Xanthins besassen. Diese Krystalle wurden einige Male mit Wasser gewaschen, dann in Ammoniak gelöst und zur Trockne verdampft. Nachdem der beigemengte Salmiak mit kaltem Wasser ausgezogen war, blieb das Xanthin völlig weiss zurück. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzte es sich ohne zu schmelzen; bei 115° zeigte es keine merkliche Gewichtsabnahme.

0,419 Grm. der getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd und regulinischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,6028 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

Diese Verhältnisse stimmen mit der Zusammensetzung des Xanthins überein:

		Berechnet.		Gefunden.
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	39,48	39,24
4 „	Wasserstoff	4	2,63	2,76
4 „	Stickstoff	56	36,84	
4 „	Sauerstoff	32	21,05	
		152	100,00	

Bei der Entfärbung des Xanthins mittelst Kohle war eine sehr ansehnliche Menge, etwa ¼ von der ganzen Ausbeute verloren gegangen. Es wurde so hartnäckig von der Kohle zurückgehalten, dass es mit siedendem Wasser nicht ausziehbar war und auch von Ammoniak wurde es nur langsam aufgenommen. Nach achtmaliger Behandlung mit erwärmter Ammoniakflüssigkeit konnte aus der Kohle noch eine kleine Menge mit Natron ausgezogen werden.

Auch das mit Ammoniak extrahirte Xanthin wurde völlig farblos erhalten. Bei der Verbrennung lieferten 0,4079 Grm. der bei 115° getrockneten Substanz 0,5881 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser.

Diess giebt in Procenten:

Kohlenstoff	39,32
Wasserstoff	2,79

Die Uebereinstimmung zwischen beiden Analysen ist so vollständig, dass kein Zweifel darüber sein kann, dass auch der von der Kohle zurückgehaltene Körper nur aus *Xanthin bestand.*

Einige Versuche, die ich über die Löslichkeit des Xanthins in Wasser anstellte, führten zu folgenden Resultaten.

Ueberschüssiges Xanthin wurde in einem Kolben ¼ Stunden lang mit Wasser gekocht, dieser dann lose mit Papier bedeckt und unter bisweiligem Umschütteln 48 Stunden an einem 16° warmen Ort gestellt. — 75 C.C. des klaren Filtrats gaben, abgedampft und bei 100° getrocknet, 0,0053 Grm. Rückstand. 1 Th. Xanthin bedarf demnach 14151 Th. Wasser von 16° zur Lösung. — Bei einem zweiten Versuch hinterliessen 105 C.C. Lösung, die auf gleiche Weise bereitet war, 0,0072 Grm. Xanthin. Auf 1 Th. Xanthin kamen also 14583 Th. Wasser.

Um die Löslichkeit des Xanthins in siedendem Wasser zu bestimmen, wurde eine Stunde lang gekocht und siedend filtrirt. Das klare Filtrat trübte sich sogleich beim Abkühlen. 51,23 Grm. der Lösung lieferten beim Abdampfen 0,0342 Grm. Xanthin. Bei einem zweiten Versuch wurden von 52,124 Grm. der Lösung 0,039 Grm. Xanthin erhalten. Demnach waren in einem Falle 1498 Th., im anderen 1336 Th. siedendes Wasser zur Lösung von 1 Th. Xanthin erforderlich.

Nach Städeler's Versuchen bedarf das mit dem Langenbeck'schen Xanthinstein dargestellte Xanthin in runden Zahlen 14000 Th. kaltes und 1200 Th. siedendes Wasser zur Lösung. — Die nahe Uebereinstimmung lässt über die Identität des Leber-Xanthins und des Xanthins aus Harnsteinen keinen Zweifel. — Dass das Xanthin bei wiederholter Behandlung mit Wasser allmählich schwerer löslich werde, wie Scherer angiebt, habe ich nicht beobachtet.

Ich versuchte schliesslich noch eine Verbindung des Xanthins mit Salzsäure darzustellen, indem ich über die bei 100° getrocknete Substanz zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 110—120° trockenes Salzsäuregas leitete. In beiden Fällen wurde aber keine Gewichtszunahme wahrgenommen. Ganz leicht wurde dagegen die Verbindung erhalten, als das Xanthin mit concentrirter Salzsäure zur Trockne verdampft wurde. 100 Th. Xanthin gaben bei dieser Behandlung 122,81 Th. salzsaures Xanthin. Nach der For-

mel $C_{10}H_4N_4O_4.HCl$ müssen 100 Th. Xanthin 124,01 Th. des salzsauren Salzes geben.

Ich verdanke der Güte des Herrn Prof. Städeler eine Quantität der von ihm aus Hundefleisch dargestellten xanthinähnlichen Körper, die mir von demselben zur Prüfung auf Xanthin und Hypoxanthin übergeben wurden.

Die fleischfarbene Masse löste sich in Ammoniak, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden war, mit schwacher Trübung und beim Verdunsten der filtrirten Lösung schieden sich die Xanthinkörper in Form eines feinen gelben Pulvers wieder ab. Dieses löste sich leicht und vollständig in verdünnter Salzsäure und konnte durch wiederholte Krystallisation von einem braunen Farbstoff, der in der Mutterlauge blieb, getrennt werden. Beim raschen Verdampfen der salzsauren Lösung schied sich das Salz in ähnlichen Formen wie das salzsaure Xanthin ab; wurde dagegen langsam verdunstet, so krystallisirt es vom Boden der Schale aus in regelmässigen mehrere Linien langen Prismen.

0,345 Grm. des über Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten Salzes verloren bei 100° nur sehr unbedeutend an Gewicht, bei 115° trat dagegen eine bedeutende, wenn auch langsame Gewichtsverminderung ein, bei 135° wurde das Gewicht constant. Die Abnahme betrug 0,0315 Grm. = 9,13 p.C.

Als das Salz darauf noch 1½ Stunde bei 145° getrocknet wurde, verlor es nur noch 1 Milligrm. und bei 155° 5 Milligrm. Diese Gewichtsabnahme war von einem Verlust an Salzsäure begleitet.

Der Säuregehalt des über Schwefelsäure und Kalihydrat getrockneten Salzes wurde mittelst titrirter Ammoniakflüssigkeit bestimmt. 1,274 Grm. des Salzes enthielten 0,2545 Grm. Chlorwasserstoff = 19,98 p.C.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel des salzsauren Hypoxanthins: $C_{10}H_4N_4O_2.HCl + 2$ aq. überein.

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Hypoxanthin	136	71,39	70,89
1 „	Salzsäure	36,5	19,16	19,98
2 „	Wasser	18	9,45	8,13
		190,5	100,00	100,00

Um das Hypoxanthin rein darzustellen und dasselbe auf einen möglichen Gehalt an Xanthin zu untersuchen, wurde das mit Ammoniak vermischte salzsaure Salz verdampft und aus dem Rückstande der vorhandene Salmiak mit kaltem Wasser und Weingeist ausgezogen. Das zurückbleibende völlig weisse Hypoxanthin wog nahezu 1 Grm. Da dasselbe nach Strecker's Versuchen 300 Th. kaltes Wasser zur Lösung bedarf, während zur Lösung des Xanthins 14000 Th. Wasser erforderlich sind, so wurde auf diess sehr abweichende Verhalten die Trennung gegründet. Es wurde daher in 300 Theilen siedendem Wasser gelöst und die Lösung 12 Stunden lang bei Seite gestellt. Während dieser Zeit trat aber keine Trübung ein und ich glaube daher auf die Abwesenheit von Xanthin schliessen zu müssen. Da die Analyse noch weiteren Aufschluss darüber geben konnte, so wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der bei 110° getrocknete Rückstand analysirt.

0,3465 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5588 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

		Berechnet.		Gefunden.
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	44,12	43,98
4 „	Wasserstoff	4	2,94	2,97
4 „	Stickstoff	56	41,18	
2 „	Sauerstoff	16	11,76	
		136	100,00	

Dieser Analyse zufolge war der aus Hundefleisch erhaltene Körper reines Hypoxanthin und bedurfte auch, in naher Uebereinstimmung mit Strecker's Angabe, 73 Th. siedendes Wasser zur Lösung. Beim Verdampfen mit verdünnter Salpetersäure auf Platinblech und Befeuchten des Rückstandes mit Natron, gab es dieselbe Reaction wie Xanthin und Guanin.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass das Hypoxanthin beim Erhitzen auf Platinblech während der Zersetzung schmilzt, was beim Xanthin nicht der Fall ist. Durch diess abweichende Verhalten sind beide Körper leicht zu unterscheiden.

IV. Ueber das Ratanhin.

Von
Dr. **Emil Ruge** aus Kopenhagen.

Im amerikanischen Ratanhia-Extract kommt ein farbloser krystallinischer Körper vor, der grosse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin hat und der von Wittstein*) den Reactionen und dem Stickstoffgehalt zufolge auch für Tyrosin gehalten wurde. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler habe ich diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen, und es stellte sich dabei heraus, dass zwischen beiden Körpern zwar manche Aehnlichkeit vorhanden, dass aber von Identität nicht die Rede sein kann. Ich bezeichne den im Ratanhia-Extract vorkommenden Körper mit dem Namen *Ratanhin*.

Zur Darstellung des Ratanhins fällt man die Auflösung des käuflichen Extractes mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdunstet es auf ein kleines Volumen. Der entstandene Krystallbrei wird nach 12stündigem Stehen gepresst und gewaschen, dann in Ammoniak und etwas kohlensaurem Ammoniak gelöst und die vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Während das Ammoniak abdunstet, schiesst das Ratanhin in Krystallbüscheln an, die dem Tyrosin täuschend ähnlich sind. Man befreit dieselben durch Pressen und Waschen von der Mutterlauge, löst sie dann zur vollständigen Entfärbung in heissem Wasser, dem man etwas Bleiessig zusetzt, filtrirt und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Darauf wird mit dem entstandenen Schwefelblei gekocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann siedend filtrirt und zur Krystallisation hingestellt.

Das Ratanhin schiesst nun in prächtigen Drusen an, die bei richtiger Concentration der Lösung das Gefäss nach etwa 12 Stunden fast ganz ausfüllen. Die kugelförmigen oder halbkugelförmigen Krystallisationen haben häufig einen

*) *Jahresber.* von Liebig und Kopp. 1854. p. 656.

Durchmesser von 4—5 Centim. und sind aus äusserst zarten, langen, gewundenen Nadeln sternförmig zusammengesetzt. Wegen der ausserordentlichen Zartheit und Weichheit der Nadeln erscheinen die Krystallhaufen gewöhnlich gelatinös. Nicht selten verweben sich die Nadeln auch zu dichteren, breitlappigen Gebilden von schwammartigem Ansehen. Beim Trocknen fallen die Krystalle zu einer farblosen, glänzenden, verfilzten weissen Masse zusammen. — Das so dargestellte Ratanhin war vollkommen rein; auf Platinblech erhitzt verbrannte es ohne Zurücklassung von Asche, unter Entwickelung des Geruchs von verbrennendem Haar.

Ich habe verschiedene Sorten von Ratanhia-Extract auf Ratanhin untersucht. Der Gehalt fiel verschieden aus; die grösste Ausbeute betrug 1¼ p.C. — In der Ratanhiawurzel, von der ebenfalls mehrere Sorten untersucht wurden, fand ich kein Ratanhin. Sollten daher zur Darstellung des Ratanhia-Extractes ausser der Wurzel nicht noch andere Theile der *Krameria triandra* oder vielleicht auch andere der Ratanhia ähnliche Wurzeln angewandt werden, so würde das Ratanhin erst durch einen Zersetzungsprocess entstehen müssen. Hierfür scheint in der That zu sprechen, dass ein Extract, das zwar erst vor Kurzem von Amerika bezogen, in seinen Rissen und Spalten aber dicht mit Pilzen überzogen war, die reichlichste Ausbeute an Ratanhin gab.

Das lufttrockene Ratanhin verliert bei 100° nicht am Gewicht.

0,6182 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 1,3874 Grm. Kohlensäure und 0,3724 Grm. Wasser.

0,7995 Grm. gaben, auf gleiche Weise verbrannt, 1,7995 Grm. Kohlensäure und 0,4843 Grm. Wasser.

0,5022 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,5665 Grm. Platinsalmiak.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel: $C_{20}H_{13}NO_6$.

			Berechnet.		Gefunden.	
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	61,54	61,20	61,38
13	„	Wasserstoff	13	6,69	6,69	6,73
1	„	Stickstoff	14	7,18	7,11	7,11
6	„	Sauerstoff	48	24,62	25,00	24,78
			195	100,00	100·00	100,00

Der Analyse zufolge unterscheidet sich das Ratanhin vom Tyrosin nur durch 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff, die es mehr enthält; es ist dem Tyrosin homolog und zeigt mit diesem in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit.

Es bildet z. B. mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls eine gepaarte Säure, deren Salze durch Eisenchlorid prachtvoll violet gefärbt werden. Auch hat das Ratanhin die Eigenschaft, leicht übersättigte Lösungen zu bilden. 1 Theil Ratanhin hat zur Lösung 125 Theile siedendes Wasser nöthig. Lässt man die Lösung erkalten, so geht die Krystallisation gewöhnlich ziemlich langsam vor sich, und demgemäss stellen sich dann, wenn man zu verschiedenen Zeiten untersucht, sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse heraus. Nach 24stündigem Stehen bei 20° ergaben sich auf 1 Th. Ratanhin 560 Th. Wasser. Nach 48stündigem Stehen bei 14° wurden 1350 Th., und nach 72stündigem Stehen bei derselben Temperatur 1800 Th. Wasser auf 1 Th. Ratanhin gefunden.

Von gewöhnlichem Weingeist bedarf das Ratanhin bei Siedhitze 2345 Th. zur Lösung. Nach 36stündigem Stehen bei 15° kamen auf 1 Theil Ratanhin 9480 Th. — In absolutem Weingeist und in Aether ist es unlöslich.

Bleizucker, Bleiessig und essigsaures Quecksilberoxyd fällen das Ratanhin ebensowenig wie das Tyrosin. Während aber das letzte aus einer mit Bleiessig versetzten Lösung durch essigsaures Quecksilberoxyd ziemlich vollständig gefällt wird, bleibt das Ratanhin grösstentheils in Lösung; nur Spuren davon sind im Niederschlage nachzuweisen.

In seinem Verhalten gegen salpetersaures Quecksilberoxyd zeigt das Ratanhin eine sehr wesentliche Verschiedenheit vom Tyrosin. Versetzt man eine nach mehrtägigem Stehen bei 15° gesättigte Ratanhinlösung mit einigen Tropfen des Quecksilbersalzes und erhitzt, so tritt alsbald hübsch rosenrothe Färbung ohne Trübung ein. Erst nach längerem Kochen wird die Flüssigkeit beim Erkalten schwach opalisirend und zugleich etwas schleimig, wodurch das Entstehen eines Bodensatzes bis zu einem gewissen Grade verhindert wird. Beim Wiedererhitzen verschwindet *die Trübung* und zeigt sich beim Erkalten nicht stärker

wie vorher. Setzt man aufs Neue Quecksilberlösung zu und erhitzt, so scheiden sich braunrothe Flocken aus, die aber nur theilweise, selbst nach längerem Stehen, sich auf dem Boden ablagern, sondern grösstentheils in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. — Ist die Ratanhinlösung concentrirter, etwa bei 20—25° gesättigt, so verändert das die Reaction im Wesentlichen nicht, nur ist dann die rothe Farbe intensiver und die Lösung erstarrt nach dem Kochen beim Erkalten zu einer steifen Gallerte.

Noch auffallender verschieden verhält sich das Ratanhin gegen Salpetersäure. Eine krystallinische Verbindung lässt sich wegen der leichten Zersetzbarkeit ebensowenig vom Ratanhin wie vom Tyrosin darstellen, aber es gelang auch nicht, eine dem salpetersauren Nitrotyrosin entsprechende Verbindung zu erhalten. Als das Ratanhin mit 4 Th. Wasser zu einem Brei angerührt und dann eben so viel Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht zugesetzt wurde, trat sogleich ziemlich starke freiwillige Erwärmung ein, und obwohl für genügende Abkühlung Sorge getragen wurde, so zeigten sich doch selbst nach dreitägigem Stehen in der dunkelrothbraunen Flüssigkeit keine Krystalle. Ob beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme eine dem Dinitrotyrosin entsprechende Verbindung entsteht, liess sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Reibt man Ratanhin mit wenig Wasser an und setzt dann tropfenweise unter Umschütteln so viel verdünnte Salpetersäure hinzu, dass die Mischung durch ungelöstes Ratanhin noch dünnbreiförmig bleibt, so tritt beim Erwärmen Lösung ein, und nach einigem Kochen nimmt die Flüssigkeit zuerst eine rosenrothe, später rubinrothe Farbe an, die dann ohne ferneres Erhitzen unter schwacher Gasentwickelung dunkler wird und durchs Violete ins tief Indigblaue übergeht. Verdünnt man jetzt mit viel Wasser, so hat man eine im durchfallenden Licht blaue oder violete, im auffallenden Licht undurchsichtig blutrothe Flüssigkeit. Die Intensität der blauen Farbe kann noch etwas gesteigert werden durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure und schwaches Erwärmen. Erhitzt man stärker und anhaltend, so findet das Umgekehrte statt und der Farben-

ton kehrt durch die oben genannten Nüancen wieder ins Rothe zurück. — Diese Reaction ist ebenso empfindlich wie charakteristisch; bei 50000facher Verdünnung nimmt man in 2—3zölliger Schicht noch deutliche Färbung wahr.

Hat man beim Zusatz von Salpetersäure nicht die nöthige Vorsicht beobachtet und die vorgeschriebene Säuremenge, wenn auch nur unbedeutend, überschritten, so tritt beim Kochen eine tiefer greifende Zersetzung ein. Bei starker Ueberschreitung des Verhältnisses wird die Lösung zuerst braunroth, später biergelb. Hat man nur wenig mehr Säure angewandt, so tritt beim Erhitzen ebenfalls zuerst braunrothe Färbung ein, die schliesslich unter ziemlich starker Gasentwickelung in ein lebhaftes Chromgrün übergeht. Auf Zusatz von Wasser tritt ein schöner Dichroismus ein; bei durchfallendem Licht ist die Lösung grün, bei auffallendem undurchsichtig blutroth.

Die Färbungen rühren her von harzähnlichen Materien, die sich bei längerem Stehen der nicht mit Wasser verdünnten Lösungen abscheiden und dann nicht mehr in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind. Das aus der blauen Lösung abgeschiedene Harz löst sich mit blauer Farbe, das in der grünen Lösung entstandene mit rother Farbe in Weingeist, doch geht diese Färbung später in violet und schliesslich in grün über. Die Lösung zeigt ebenfalls Dichroismus; sie ist bei auffallendem Licht blutroth.

Mit salpetriger Säure, wie sich diese bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe erzeugt, färbt sich das mit wenig Wasser befeuchtete Ratanhin hübsch rosen- bis violetroth. Suspendirt man das Ratanhin in Wasser und leitet dann salpetrige Säure hinein, so löst es sich alsbald mit tief rother Farbe und später wird die Lösung blau oder grün.

Das beschriebene Verhalten des Ratanhins gegen Salpetersäure und auch gegen salpetrige Säure ist so wesentlich verschieden von dem des Tyrosins, dass beide Körper immer leicht dadurch unterschieden werden können. Aber auch durch das Verhalten gegen salpetersaures Quecksilberoxyd, durch die grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch die eigenthümliche, fast gelatinöse Form,

in der sich das Ratanhin aus wässrigen Lösungen abscheidet, unterscheidet es sich hinreichend vom Tyrosin.

In seinem Verhalten gegen Basen und Säuren schliesst sich das Ratanhin dem Tyrosin genau an. Es löst und verbindet sich leicht mit den Mineralsäuren und mit den fixen Alkalien. Auch in Ammoniak ist es leicht löslich, scheint sich aber ebensowenig wie das Tyrosin in festen Verhältnissen damit verbinden zu können. Gegen die übrigen Basen verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure, und obwohl es vollkommen neutral reagirt, vermag es doch die Kohlensäure aus den kohlensauren alkalischen Erden auszutreiben, indem es damit alkalisch reagirende Verbindungen bildet. Die Verbindungen des Ratanhins mit Säuren reagiren stark sauer und werden, wie die entsprechenden Tyrosinverbindungen, schon durch Wasser zersetzt.

Folgende Verbindungen sind von mir näher untersucht worden:

1) *Barytverbindung.*

Eine krystallinische Barytverbindung des Ratanhin darzustellen, ist mir nicht gelungen, obwohl derselbe Weg eingeschlagen wurde, wie zur Darstellung der entsprechenden Tyrosinverbindung. Trägt man Ratanhin in bei gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser ein, so löst es sich leicht und in grosser Menge, ohne dass krystallinische Ausscheidung stattfindet; man erhält zuletzt eine Lösung von schleimiger Consistenz, aus der bei längerem Stehen unverändertes Ratanhin anschiesst. Die nach 12 Stunden davon abfiltrirte Barytverbindung wurde mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, der ausgeschiedene kohlensaure Baryt gewogen und auch das in der ammoniakalischen Lösung befindliche Ratanhin durch Abdampfen bestimmt. Auf 0,4306 Grm. kohlensauren Baryt wurden 0,5315 Grm. Ratanhin erhalten. Demnach waren auf 2 Aeq. Baryt 1,25 Aeq. Ratanhin vorhanden. Berücksichtigt man dabei, dass die untersuchte Lösung etwas ungebundenes Ratanhin enthalten musste, so ergiebt sich für die Verbindung die Formel: $C_{20}H_{11}Ba_2NO_6$.

2) *Salzsaures Ratanhin.*

Trägt man Ratanhin in Salzsäure von 1,1 spec. Gew. ein, so lange dasselbe noch gelöst wird, so erfolgt keine krystallinische Ausscheidung, wie sie unter ähnlichen Umständen beim Tyrosin beobachtet wird; beim freiwilligen Verdunsten schiesst indess das Salz in farblosen Prismen oder Blättchen von saurer Reaction und saurem Geschmack an. Das lufttrockne Salz verliert bei 110° nicht an Gewicht.

0,692 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,4246 Grm. Chlorsilber.

0,6105 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,3763 Grm. Chlorsilber.

Daraus ergiebt sich für das Salz die Formel:

$$C_{20}H_{13}NO_6 . HCl.$$

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Ratanhin	195	84,23	84,40	84,33
1 „	Salzsäure	36,5	15,77	15,60	15,67
		231,5	100,00	100,00	100,00

Uebergiesst man das salzsaure Ratanhin mit Wasser, so färben sich die Krystalle durch Säureverlust sogleich milchweiss, ohne sich zu lösen. Von 90prctg. Weingeist werden sie in kleiner Menge gelöst, nach kurzer Zeit erfolgt aber Zersetzung unter Abscheidung von Ratanhin.

3) *Ratanhinschwefelsäure.*

In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ratanhin ebenso wie das Tyrosin mit vorübergehender Röthung, und wie dieses kann es zwei gepaarte Schwefelsäuren, eine einbasische und eine zweibasische bilden.

5 Grm. Ratanhin wurden in 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, im Wasserbade erhitzt und die dunkelrothe Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wodurch sie fast farblos wurde. Nach erfolgter Neutralisation mit kohlensaurem Baryt und mehrmaligem Aufkochen wurde filtrirt und zum Syrup eingedampft. Bei längerem Stehen an einem kühlen Ort schieden sich feine seideglänzende Nadeln ab, von welchen die nichtkrystallisirende, zu einer amorphen *gummiähnlichen* Masse eintrocknende Mutterlauge abfiltrirt

wurde. Das amorphe Barytsalz gehörte der einbasischen, das krystallinische der zweibasischen Ratanhinschwefelsäure an.

Einbasische Ratanhinschwefelsäure: $HO.C_{20}H_{12}NO_5.S_2O_6$. Zur Darstellung der freien Säure wurde aus der Lösung des Barytsalzes durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Baryterde gefällt, das Filtrat in gelinder Wärme verdampft und zur freiwilligen Verdunstung bei Seite gestellt, wobei die Säure zu einer amorphen firnissähnlichen Masse eintrocknete. Als dieselbe zur weiteren Reinigung in absolutem Weingeist gelöst und die Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt wurde, krystallisirte die Säure in hübschen, ziemlich grossen, farblosen quadratischen Tafeln, die beim Erhitzen auf 100° Wasser verloren.

0,7185 Grm. der getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 1,139 Grm. Kohlensäure und 0,316 Grm. Wasser.

0,2477 Grm. wurden durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt, dann mit Natron übersättigt und die eingedampfte Masse im Silbertiegel geschmolzen. Aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung des Rückstandes wurde die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 0,2103 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Diese Verhältnisse führen zu der obigen Formel.

			Berechnet.		Gefunden.
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	43,63	43,23
13	„	Wasserstoff	13	4,73	4,88
1	„	Stickstoff	14	5,09	
2	„	Schwefel	32	11,64	11,66
12	„	Sauerstoff	96	34,91	
			275	100,00	

Die lufttrockne Säure enthält ausserdem Krystallwasser. — 0,268 Grm. verloren bei 100° 0,0174 Grm. = 6,49 p.C. an Gewicht. — Der Formel $HO.C_{20}H_{12}NO_5.S_2O_6 + 2$ aq. entspricht ein Verlust von 6,14 p.C. Wasser.

Die Ratanhinschwefelsäure reagirt und schmeckt stark sauer; sie verhält sich beim Erhitzen auf Platinblech und im Glasrohr ebenso wie die Tyrosinschwefelsäure und giebt auch mit Eisenchlorid dieselbe Reaction.

Von den Salzen habe ich nur das Barytsalz analysirt. Es wurde aus der reinen Säure mit Barytwasser dargestellt.

Die Lösung reagirte alkalisch und hinterliess beim Verdunsten einen amorphen, spröden, glasartigen Rückstand von salzigem und zugleich etwas bitterem Geschmack. Vor dem Eintrocknen hatten sich übrigens noch einige Krystalle von dem Barytsalz der zweibasischen Säure abgeschieden, welche sorgfältig von dem amorphen Salz getrennt wurden.

0,9047 Grm. des lufttrocknen amorphen Salzes verloren bei 125° 0,1054 Grm. Wasser = 11,65 p.C. Im Platintiegel bei Luftzutritt verbrannt blieben 0,2733 Grm. schwefelsaurer Baryt zurück.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$BaO.C_{20}H_{12}NO_5.S_2O_6 + 5\ aq.$$

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Baryt	76,5	19,74	19,83
1 „	Säure	266	68,65	68,52
5 „	Wasser	45	11,61	11,65
		387,5	100,00	100,00

Es muss noch bemerkt werden, dass das Salz bei der angegebenen Temperatur sein Gewicht nicht weiter veränderte, dass aber bei 160° noch ein Verlust von 5,8 Milligrm. eintrat, ohne dass das Ansehen des Salzes auf Zersetzung schliessen liess.

Zweibasische Ratanhinschwefelsäure: $2HO.C_{20}H_{11}NO_4.S_2O_6$. Es fehlte an Material, um die freie Säure darzustellen, ich musste mich daher mit der Analyse des Barytsalzes, dessen Gewinnung schon angegeben ist, begnügen. Das erhaltene Salz wurde durch wiederholte Krystallisation gereinigt und stellte dann feine, rein weisse, alkalisch reagirende Nadeln dar, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht lösten und deren Lösung, ebenso wie die Lösung des vorhergehenden Barytsalzes, durch Eisenchlorid prachtvoll violet gefärbt wurde.

0,2205 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° nur 0,0081 Grm. Wasser; bei 165° trat ein weiterer Verlust von 0,0129 Grm. ein. Die ganze Gewichtsabnahme betrug also 0,021 Grm. = 9,52 p.C.

Beim Glühen blieben 0,1117 Grm. schwefelsaurer Baryt zurück.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:

$$2BaO.C_{20}H_{11}NO_4.S_2O_6 + 5\ aq.$$

		Berechnet.		Gefunden.
2 Aeq.	Baryt	153	33,62	33,27
1 „	Säure	257	56,49	57,21
5 „	Wasser	45	9,89	9,52
		455	100,00	100,00

Das Ratanhin zeigt also gegen concentrirte Schwefelsäure dasselbe merkwürdige Verhalten wie das Tyrosin, indem zwei procentisch gleich zusammengesetzte Säuren daraus entstehen:

$HO.C_{20}H_{12}NO_5.S_2O_6$ und $2HO.C_{20}H_{11}NO_4.S_2O_6$,

von denen die erste einbasisch, die andere zweibasisch ist. Während sich die zweibasische Tyrosinschwefelsäure aber nur bei stärkerem Erhitzen mit einem grösseren Ueberschuss von Schwefelsäure bildet, entsteht die zweibasische Ratanhinschwefelsäure weit leichter und gleichzeitig mit der einbasischen Säure, schon bei der Temperatur des Wasserbades, und es ist daher schwer, diese Säuren, namentlich wenn man in kleinem Maassstabe arbeitet, ungemengt zu erhalten.

Was die übrigen der beschriebenen Verbindungen anbetrifft, so schliessen sie sich ebenfalls den Tyrosinverbindungen aufs Genaueste an, sie unterscheiden sich aber durchweg durch ihre grössere Löslichkeit und schwierigere Krystallisirbarkeit.

V. Beiträge zur Kenntniss der Wismuthverbindungen.

Von

Dr. **Emil Ruge** aus Kopenhagen.

Die Salze des Wismuthoxyds und ganz besonders die salpetersauren Salze sind häufig untersucht worden; Duflos, Dulk, Phillips, Herberger, Ullgren, Heintz, Becker, Janssen u. A. haben sich damit beschäftigt, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, eine klare Uebersicht über dieselben zu gewinnen. Die Angaben der genannten Chemiker weichen häufig wesentlich von einander ab, und man begegnet Formeln, die durchaus den Stempel der Unwahrscheinlichkeit tragen.

Das wichtigste Wismuthsalz ist das basische salpetersaure, das unter dem Namen *Magisterium bismuthi* bekannt ist

und häufig medicinische Anwendung findet. Es wird durch Zersetzung des neutralen salpetersauren Salzes durch Wasser erhalten und Berzelius*) giebt ihm die Formel:

$$BiO_3 . NO_5 + 2\ aq.$$

Auch von Ullgren, Phillips und Dulk wird diess Salz als das wirkliche Magisterium bismuthi betrachtet.

Durch Waschen mit Wasser vermindert sich der Säuregehalt, und zwar soll nach Becker**) zunächst die Verbindung

$$5BiO_3 . 4NO_5 + 9\ aq.$$

entstehen, die von ihm als das wirkliche Magisterium der älteren Pharmaceuten angesehen wird. Wendet man statt des kalten Wassers ein solches an, dessen Temperatur 50° übersteigt, so soll nach demselben Beobachter ein Salz von der Formel:

$$6BiO_3 . 5NO_5 + 9\ aq.$$

erhalten werden, das aber durch anhaltendes Waschen noch eine weitere Veränderung erleidet und dadurch in die Verbindung

$$4BiO_3 . 3NO_5 + 9\ aq.$$

übergeht. Auch diese Formel findet man für das Magisterium angeführt, und Duflos***) hat eine Vorschrift zur Darstellung eines solchen Präparats gegeben.

Nach Dulk erfährt aber auch dieses Salz durch Behandlung mit warmem Wasser noch eine weitere Zerlegung, so dass schliesslich das Salz

$$5BiO_3 . 3NO_5 + 12\ aq.$$

resultirt. Nach anderen Untersuchern soll dieses Salz indess nur 8, und nach Janssen†) sogar nur 6 Aeq. Wasser enthalten. Ja wir finden Angaben, dass das Magisterium durch alleiniges anhaltendes Waschen mit Wasser seinen ganzen Säuregehalt verlieren könne.

Nach den vorliegenden Untersuchungen steht es fest, dass die aus gleichen Aequivalenten Säure und Wismuthoxyd bestehende Verbindung durch Behandeln mit Wasser

*) Dessen Lehrb. 5. Aufl. 3, 783.

**) Archiv f. Pharm. 55, 31 u. 129.

***) Dessen Handb. d. pharmaceut. chem. Praxis. 1838. p. 401.

†) Archiv f. Pharm. 68, 1 u. 129.

leicht einen Theil der Säure verliert; ob aber die sämmtlichen basischen Salze, deren Formeln soeben angeführt wurden, existiren, erscheint mindestens zweifelhaft, denn wir besitzen kein Kriterium für die Reinheit dieser Salze und es lässt sich nicht wohl angeben, wie lange die Behandlung mit Wasser fortgesetzt werden muss, um ein Salz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Auch fordern mehrere der scheinbar sehr abweichenden Formeln ganz ähnliche procentische Mengen, namentlich von Wismuthoxyd (die zweite Formel 79,62, die dritte 79,86, die vierte 79,25 p.C.), und da man sich bei den Untersuchungen mehrfach damit begnügt hat, nur den Wismuthgehalt der Salze zu bestimmen, so verdienen die aufgestellten Formeln schon aus diesem Grunde kein grosses Vertrauen.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat es offenbar, dass neben der aus gleichen Aequivalenten Säure und Wismuthoxyd bestehenden Verbindung nur noch ein oder zwei basische Salze existiren, und dass der Wismuthniederschlag, je nachdem er längere oder kürzere Zeit gewaschen ist, bald grössere, bald kleinere Mengen von diesen basischen Salzen enthält, dass sich die meisten der aufgestellten Formeln also nicht auf reine Verbindungen, sondern nur auf Gemenge beziehen.

Von dieser Ansicht ausgehend, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler, der zuerst meine Aufmerksamkeit auf das so eben Erwähnte lenkte, eine Untersuchung über die salpetersauren Salze des Wismuths vorgenommen, und obwohl es Anfangs nur meine Absicht war, mich auf die basisch salpetersauren Salze zu beschränken, so sah ich mich doch bald veranlasst, auch einige andere Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Mehrfach dienten meine Versuche nur zur Bestätigung früherer Angaben, aber auch in solchen Fällen schien es mir nicht überflüssig zu sein, das Resultat der Versuche hier kurz mitzutheilen.

I. Verbindungen des Wismuthoxyds mit Salpetersäure.

Die Analyse dieser Verbindungen bot keine Schwierigkeit. Das *Wismuthoxyd* wurde einfach durch Glühen und

Schmelzen im Platintiegel bestimmt. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wurden die Salze in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch Glühen zersetzt und die sich entwickelnden Dämpfe über glühendes Kupfer geleitet, um die entstandene Untersalpetersäure zu zerstören. Das Wasser wurde dann in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und durch einen langsamen Strom von Kohlensäure alle Feuchtigkeit aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben.

Zur Salpetersäurebestimmung wurden die Verbindungen mit einem ansehnlichen Ueberschuss von gesättigtem Barytwasser anhaltend gekocht, wodurch alle Salpetersäure, an Baryt gebunden, in Lösung ging. Der überschüssige Baryt wurde dann durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und der etwa entstandene zweifach-kohlensaure Baryt durch Kochen zerlegt. Aus dem Filtrat war dann nur noch die der Salpetersäure äquivalente Menge Baryt durch Schwefelsäure zu fällen, und aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts das der Salpetersäure zu berechnen.

Diese Methode der Salpetersäurebestimmung liefert ausgezeichnet scharfe Resultate, nur muss die Kochung mit Baryt so lange fortgesetzt werden, bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd gelb erscheint, und ebenfalls muss man Sorge tragen, dass sich kein löslicher zweifach-kohlensaurer Baryt im Filtrat befindet. Bei Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man immer sehr scharf übereinstimmende Resultate, was ich glaube besonders hervorheben zu müssen, da diese Methode von Heintz*) als eine unsichere verworfen worden ist.

1) *Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.*

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes herrscht kein Zweifel. Ich habe dasselbe nur deshalb analysirt, um die in Anwendung zu bringende analytische Methode zu prüfen, und ich theile das Resultat hier nur mit, um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Genauigkeit der Methode zu geben; ebenfalls schien es nicht ganz überflüssig zu sein,

*) *Pogg. Ann.* 63, 84.

noch einmal den Wassergehalt dieses Salzes zu controliren, da verschiedene Angaben darüber gemacht worden sind.

Nach älteren Analysen sollte das Salz 9 Aeq. Wasser enthalten, eine Angabe, die durch Heintz*) bestätigt wurde während Gladstone**) Zahlen erhielt, nach denen der Wassergehalt mindestens 10 Aeq. betragen musste. Bei Wiederholung der Analyse gelangte Heintz***) zu demselben Resultat und er nahm demzufolge 10 Aeq. Wasser in dem Salze an.

Die Krystalle, welche ich der Analyse unterwarf, waren frisch angeschossen und gut ausgebildet. Sie wurden von der anhängenden Mutterlauge befreit, dann zerrieben und wiederholt zwischen neuen Lagen von Papier gepresst, bis dieses keine Feuchtigkeit mehr annahm. Die ganze Operation dauerte etwa zwei Stunden; das Salz zeigte keine Spur von Verwitterung.

I. 1,1243 Grm. des getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,5389 Grm. Oxyd.

1,5144 Grm. lieferten 1,0946 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,9605 Grm. gaben 0,3658 Grm. Wasser.

II. 0,7695 Grm. des Salzes von einer anderen Darstellung hinterliessen beim Glühen 0,3685 Grm. Oxyd.

1,7802 Grm. gaben 1,2888 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:

$$BiO_3 . 3NO_5 + 10\ aq.$$

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	47,93	47,93	47,88
3 „	Salpetersäure	162	33,47	33,50	33,55
10 „	Wasser	90	18,60	18,65	
		484	100,00	100,08	

2) *Veränderung des neutralen Salzes durch Erhitzen.*

Erhitzt man krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd so lange auf 78° C., bis sich das Gewicht desselben nicht mehr vermindert, so erhält man nach Graham†) ein Salz,

*) Pogg. Ann. **63**, 84.

) Dies. Journ. **44, 179.

***) Ebendas. **45**, 105.

†) *Ann. der Pharm.* **29**, 16.

welches 73,72 p.C. Wismuthoxyd enthält. Auch als die Trocknung bei einer den Schmelzpunkt des Zinns überschreitenden Temperatur vorgenommen wurde, wurde ein ähnliches Resultat erhalten; das zurückbleibende Salz enthielt 73,29 p.C. Wismuthoxyd.

Indem Graham dieses Salz mit dem basisch-salpetersauren Kupferoxyd verglich, stellte er dafür eine Formel auf, die wir nach den jetzigen Atomgewichten durch $BiO_3 . NO_5 + aq.$ wiedergeben können. Aber schon die Redaction der Annalen machte darauf aufmerksam, dass diese Formel, welche 78,65 p.C. Wismuthoxyd fordert, keineswegs mit Graham's Analysen übereinstimmt. Möglicher Weise könnte das Salz 2 Aeq. Wasser mehr enthalten, denn die Formel $BiO_3 . NO_5 + 3$ aq. verlangt 74,12 p.C. Wismuthoxyd, und dieselbe Menge von Oxyd verlangt auch die Formel $2BiO_3 . 3NO_5$, welche Berzelius*) für das von Graham analysirte Salz berechnete.

Da Graham sich damit begnügt hat, nur den Oxydgehalt zu bestimmen, so liess sich mit einiger Sicherheit nicht auf die Constitution des Salzes schliessen, und ich sah mich daher veranlasst, neue Versuche über das Verhalten des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyds in der Wärme anzustellen.

6,5 Grm. des fein zerriebenen Salzes wurden im Luftbade allmählich auf 78° erhitzt. Schon bei etwa 30° fing das Salz an Säure zu verlieren, bei etwas höherer Temperatur nahm man deutliche Verwitterung wahr, und es ertrug 60° ohne zu schmelzen. Bei 78° wurde es breiförmig und allmählich bildeten sich zwei Schichten, ein dünnflüssiger Theil, der von einer festen Kruste bedeckt war. Nach zweistündigem Erhitzen war das Salz trocken geworden und stellte nun eine harte zusammenhängende Masse dar, die fein zerrieben und von Neuem auf 78° erhitzt wurde.

Die Gewichtsabnahme war von nun an ziemlich gleichmässig und betrug während 12 Stunden nur etwa 3 Centigrm. Nach vierzehn Tagen war sie auf 1 Centigrm. herabgesunken und als endlich nach 18—19tägigem Trocknen die Ge-

*) *Dessen* Lehrbuch (1845.) 3, 783.

wichtsabnahme für 12 Stunden nur noch wenige Milligrm. betrug, wurde der Versuch unterbrochen und das rückständige Salz analysirt.

0,7275 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,4859 Grm. Oxyd.

0,4645 Grm. lieferten 0,297 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,6602 Grm. gaben 0,4195 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,205 Grm. gaben 0,0368 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$BiO_3 . 2NO_5 + aq. = BiO_3 . NO_5 + HO . NO_5.$$

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	66,47	66,79	
2 „	Salpetersäure	108	30,95	29,64	29,45
1 „	Wasser	9	2,58	3,05	
		349	100,00	100,48	

Das von mir dargestellte Salz ist demnach eine neue Verbindung und enthält doppelt so viel Salpetersäure wie Graham angenommen hat. Die Analyse zeigt übrigens, dass diese Verbindung keineswegs sehr constant ist, sondern dass sie, wenn auch sehr langsam, schon bei der angegebenen Temperatur eine weitergehende Zersetzung erleiden kann.

Um das Endproduct dieser Zersetzung aufzufinden, wurde das von der Untersuchung übrig gebliebene Salz von Neuem auf 78° erhitzt und damit fortgefahren, bis endlich das Gewicht völlig constant blieb, was übrigens eine ziemlich bedeutende Zeit in Anspruch nahm.

0,4593 Grm. des Salzrückstandes hinterliessen nun beim Glühen 0,3606 Grm. Oxyd; bei der Salpetersäurebestimmung wurden von 0,4422 Grm. des Salzes 0,1764 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, und 1,6857 Grm. lieferten 0,0486 Grm Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich die von Graham angenommene Formel: $BiO_3 . NO_5 + aq.$

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	78,65	78,51
1 „	Salpetersäure	54	18,30	18,49
1 „	Wasser	9	3,05	2,88
		295	100,00	99,88

Es erschien nun zunächst nothwendig, eine Prüfung

vorzunehmen, ob das von mir erhaltene, an Salpetersäure reichere Salz nach Belieben hervorgebracht werden könne, oder ob ein Gemenge analysirt und die Uebereinstimmung mit der Formel nur eine zufällige sei.

Der Trocknungsversuch mit dem krystallisirten Wismuthsalze wurde daher wiederholt, nur wurde, um Zeit zu ersparen, statt des gewöhnlichen Luftbades ein während Tag und Nacht geheiztes Oelbad angewandt. Obwohl die früher angegebene Temperatur nicht oder doch nicht wesentlich überschritten wurde, so führte doch der Versuch zu keinem genügenden Resultat, die Verminderung der Gewichtsabnahme war nicht so auffallend wie bei dem früheren Versuch, und als eine nur zu meiner Orientirung gemachte Analyse zeigte, dass der Zersetzungspunkt schon überschritten sei, wurde die Trocknung fortgesetzt, bis das Gewicht constant blieb.

Der Rückstand enthielt jetzt 78,93 p.C. Wismuthoxyd und 18,50 p.C Salpetersäure, was mit der letzten Formel übereinstimmt. Es war also die aus gleichen Aequivalenten Wismuthoxyd und Salpetersäure bestehende Verbindung entstanden.

Bei einem dritten Versuch wurde wiederum das Oelbad angewandt, die Temperatur aber auf 50° gehalten. Die Zersetzung war in diesem Falle gleichmässiger; es trat keine Schmelzung ein. Wie im ersten Versuch, so wurde auch hier ein Punkt wahrgenommen, wo die Gewichtsabnahme sich sehr verminderte, ohne dass ein völlig constantes Gewicht erhalten wurde. Als dieser Punkt eingetreten war, wurde zur Analyse geschritten.

0,529 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,3522 Grm. Oxyd, und von 0,6147 Grm. wurden 0,4018 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Demnach enthielt das analysirte Salz 66,57 p.C. Wismuthoxyd und 30,29 p.C. Salpetersäure, was mit der Formel:

$$BiO_3.NO_5 + HO.NO_5$$

noch besser übereinstimmt wie die frühere Analyse. Ich glaube daher die Existenz eines Salzes von der angegebe-

nen Zusammensetzung als ausser Zweifel stehend betrachten zu dürfen.

Ich habe endlich noch einen Versuch über das Verhalten des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyds in trockener, reiner Luft angestellt, in der Hoffnung, auch auf diesem Wege, und zwar sicherer, die neue Verbindung zu erhalten.

Das fein zerriebene Salz wurde in einer flachen Platinschale unter eine Glocke neben Schwefelsäure und Aetzkali gestellt und von Zeit zu Zeit eine Analyse vorgenommen.

Nach 24 Stunden hatte das Salz 2,19 p.C. an Gewicht vorloren und sich in eine zusammenhängende Masse verwandelt, die fein zerrieben und wieder unter die Glocke gestellt wurde. Die Gewichtsabnahme ging jetzt sehr langsam vor sich, nach 4 Wochen betrug sie nur 4,09 p.C. und das Salz zeigte nun folgende Zusammensetzung:

Wismuthoxyd	49,90
Salpetersäure	33,34
Wasser	16,76
	100,00

Hätte das Salz nur Wasser verloren, so hätten auf 49,9 p.C. Oxyd 34,84 p.C. Säure vorhanden sein müssen; die Gewichtsabnahme war also nicht einer blossen Verwitterung zuzuschreiben.

Zur Beschleunigung der Zersetzung wurde das Salz in sehr dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und wieder unter die Glocke gebracht. Von den Analysen theile ich nur eine mit, welche 2 Monate später wie die vorhergehende gemacht wurde. Die procentische Zusammensetzung war jetzt folgende:

Wismuthoxyd	66,96
Salpetersäure	29,38
Wasser	3,48
	100,00

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denen überein, aus welchen zuerst die Formel $BiO_3.NO_5 + HO.NO_5$ berechnet wurde, aber auch in diesem Fall hatte bereits ein kleiner Verlust an Salpetersäure stattgefunden, und die weiter schreitende Zersetzung gab sich auch durch später

gemachte Wismuthbestimmungen aufs unzweideutigste zu erkennen. Vier Wochen später enthielt das Salz 67,38 p.C. und wiederum nach drei Wochen 68,89 p.C. Oxyd.

Die Trocknung, die nun vier Monate lang gedauert hatte, wurde damit unterbrochen.

3) *Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser.*

Ich habe zunächst Versuche darüber angestellt, ob das vorher besprochene Salz mit 2 Aeq. Salpetersäure nicht auch durch Zersetzung einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit sehr wenig Wasser darzustellen sei, gelangte dabei aber zu einem negativen Resultat, denn die erhaltenen Verbindungen gaben sich sowohl durch ihre Form, wie durch die Analyse als Magisterium zu erkennen.

Wie schon im Eingange dieser Abhandlung erwähnt wurde, führt Berzelius die Verbindung unter dem Namen Magisterium bismuthi an, welche der Formel $BiO_3.NO_5 + 2\,aq.$ entsprechend zusammengesetzt ist; die Analysen, welche wir aber von diesem Salz besitzen, weichen sehr wesentlich und ganz besonders im Wismuthgehalt von einander ab, so dass es nicht als überflüssig erscheinen konnte, einen Weg aufzufinden, welcher ein mit der Formel übereinstimmendes Präparat liefert. Die Darstellung desselben gelang auf folgende Weise:

5 Grm. des neutralen Salzes wurden unter allmählichem Zusatz von 25 C.C. Wasser aufs Feinste zerrieben, und von dem ausgeschiedenen krystallisirten Salz nach einiger Zeit die saure Mutterlauge sorgfältig abgepresst. Der Rückstand wurde noch einmal mit wenig Wasser angerührt und von Neuem gepresst.

Das so erhaltene Salz wurde an der Luft getrocknet und analysirt.

0,567 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,4343 Grm. Oxyd.

0,648 Grm. lieferten 0,2486 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,2185 Grm. enthielten 0,073 Grm. Wasser.

Bei einer zweiten Darstellung des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

0,6635 Grm. hinterliessen 0,5065 Grm. Oxyd.

0,6872 Grm. gaben 0,2638 Grm schwefelsauren Baryt.
1,275 Grm. gaben 0,0745 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen sehr gut mit der Formel $BiO_3.NO_5 + 2\,aq.$ überein.

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	76,32	76,59	76,33
1 „	Salpetersäure	54	17,76	17,78	17,79
2 „	Wasser	18	5,92	5,99	5,84
		304	100,00	100,00	99,96

Ein ganz gutes Resultat stellte sich auch heraus, als zu einer gesättigten Lösung von Wismuth in Salpetersäure so lange tropfenweise Wasser gesetzt wurde, bis ein bleibender und zur Analyse hinreichender Niederschlag entstanden war. Derselbe wurde ebenso wie oben behandelt und analysirt.

0,3477 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,2675 Grm. Oxyd.

0,5404 Grm. gaben 0,2038 Grm. schwefelsauren Baryt.
0,7308 Grm. gaben 0,04 Grm. Wasser.

In Procenten:

Wismuthoxyd	76,93
Salpetersäure	17,48
Wasser	5,47
	99,88

Bei einem anderen Versuch wurde neutrales salpetersaures Wismuthoxyd mit wenig Wasser zerrieben, unter schwacher Erwärmung so viel Salpetersäure zugesetzt als zur Auflösung erforderlich war und dann mit Wasser vermischt. Im Ganzen kamen dabei auf 1 Theil des krystallisirten Salzes 22 Theile Wasser.

Zur Analyse wurde zunächst ein Theil des Niederschlags nur durch wiederholtes sorgfältiges Pressen von der Mutterlauge befreit (a); ein anderer Theil wurde mit einer kleinen Menge Wasser ausgewaschen (b). In beiden Fällen wurden nur Wismuthoxyd und Salpetersäure des lufttrocknen Salzes bestimmt.

a) 0,6427 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,494 Grm. Oxyd.
1,327 Grm. lieferten 0,515 Grm. schwefelsauren Baryt.

b) 0,8558 Grm. gaben 0,662 Grm. Oxyd.
1,2433 Grm. gaben 0,4797 Grm. schwefelsauren Baryt.

Es berechnen sich daraus folgende procentische Mengen:

	a.	b.
Wismuthoxyd	76,86	77,35
Salpetersäure	17,98	17,88

Das obwohl nur ganz kurze Zeit gewaschene Salz zeigte bereits eine Zunahme des Wismuthgehaltes, und bei einer Reihe von Analysen, die ich angestellt habe, ergab sich dieselbe um so grösser, je länger das Waschen fortgesetzt wurde. Damit fiel auch zugleich der Gehalt an Salpetersäure.

Das Endproduct dieser Zersetzung werde ich sogleich näher besprechen. Zuvor sei es mir nur noch erlaubt, einen Versuch anzuführen, den ich über die Löslichkeit des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds in Wasser angestellt habe, und der ausserdem in der Absicht vorgenommen wurde, um eine Einsicht in die tiefer greifende Zersetzung des Salzes zu gewinnen.

54,6 Grm. des fein zerriebenen lufttrocknen Salzes, dessen Analyse 76,61 p.C. Oxyd ergeben hatte, wurden mit dem fünfzigfachen Gewicht Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang im Wasserbade bei einer zwischen 90 und 93° schwankenden Temperatur erhitzt. Die milchige Flüssigkeit wurde darauf mit Hülfe eines Wasserbad-Trichters schnell filtrirt und der Rückstand, nachdem er lufttrocken geworden war, gewogen. Sein Gewicht betrug 34,44 Grm. Demnach hatte sich 1 Theil des Salzes in 135 Th. Wasser von der angegebenen Temperatur gelöst. Diess Verhältniss ist aber nur ein approximatives, denn der Rückstand zeigte nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung, er hatte eine ansehnliche Menge Salpetersäure verloren, während sich der Oxydgehalt entsprechend vergrössert hatte.

0,4635 Grm. des lufttrocknen Rückstandes hinterliessen beim Glühen 0,373 Grm. Oxyd.

1,2562 Grm. lieferten 0,4122 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus ergiebt sich, wenn man den Wassergehalt aus dem Verlust berechnet folgende procentische Zusammensetzung:

Wismuthoxyd	80,47
Salpetersäure	15,20
Wasser	4,33
	100,00

Aus der heiss filtrirten wässrigen Lösung schied sich während des Erkaltens eine reichliche Menge sehr zarter Blättchen ab, die nach vierundzwanzigstündigem Stehen gesammelt und getrocknet wurden. Die lufttrockne Verbindung stellte ein leichtes voluminöses Pulver dar, dessen Analyse zu folgendem Resultat führte.

0,3903 Grm. gaben 0,311 Grm. Oxyd.

0,6707 Grm. gaben 0,229 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diess giebt in Procenten:

Wismuthoxyd	79,68
Salpetersäure	15,82
Wasser	4,50
	100,00

Demnach hatte auch die aus wässriger Lösung angeschossene Verbindung eine ansehnliche Menge Salpetersäure verloren, während der Oxydgehalt entsprechend zugenommen hatte.

Diese Analyse stimmt sehr genau mit der Formel $6BiO_3.5NO_5 + 9$ aq. überein, welche nach Becker einem Magisterium zukommen soll, das mit Wasser, welches über 50° warm ist, gewaschen ist. Das von mir analysirte Salz ist aber nicht auf gleiche Weise erhalten worden, auch wechselt seine Zusammensetzung je nach der grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches man zu seiner Darstellung anwendet, und ebenfalls wird es basischer, wenn es mit reinem kalten Wasser gewaschen wird. Ich bin daher der Ansicht, dass dem analysirten Salz keine bestimmte Formel zukommt, sondern dass es als ein Gemenge von zwei Salzen, von Magisterium ($BiO_3.NO_5 + 2$ aq.) mit dem folgenden Salz angesehen werden muss.

Um das Endproduct der Zersetzung durch Wasser zu erhalten, wurde die ganze Quantität des Salzes, sowohl der Theil, welcher bei der Behandlung mit Wasser zurückgeblieben war, wie auch der, der sich beim Erkalten der heissen Lösung abgeschieden hatte, fein zerrieben, einige Stunden hindurch mit Wasser von 90° digerirt, und nach

vierundzwanzigstündigem Stehen in der Kälte die Lauge von dem ungelösten Salze abgegossen. Mit dem letzteren wurde dann so oft auf gleiche Weise verfahren, bis der Wismuthgehalt sich nicht mehr vergrösserte.

Das getrocknete Salz hatte eine rein weisse Farbe, war ziemlich schwer und bestand aus kleinen Krystallen, die dem rectangulären System anzugehören schienen und bei der mikroskopischen Betrachtung gewöhnlich ein sehr hübsches Axenkreuz zeigten, ähnlich wie man es beim Kochsalz und anderen Körpern desselben Systems so häufig wahrnimmt.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,3558 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3137 Grm. Oxyd.

1,092 Grm. gaben 0,238 Grm. schwefelsauren Baryt.

2,3582 Grm. enthielten 0,4285 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:

$$2BiO_3.NO_5 + aq. = BiO_3.NO_5 + BiO_3.HO.$$

		Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq.	Wismuthoxyd	464	88,05	88,16
1 „	Salpetersäure	54	10,25	10,10
1 „	Wasser	9	1,70	1,81
		527	100,00	100,07

Durch weiteres Waschen erlitt das Salz keine Veränderung mehr; die Angabe, dass das Magisterium durch Waschen mit Wasser seinen ganzen Säuregehalt verlieren könne, beruht demnach auf einem Irrthum.

Es blieb nur noch zu ermitteln übrig, ob auch durch Behandeln mit kaltem Wasser eine constante Verbindung zu erhalten sei. Zu dem Versuch wurde ebenfalls ein Magisterium angewandt, welches 76,61 p.C. Oxyd enthielt, und das Waschen Tag und Nacht hindurch ununterbrochen fortgesetzt. Die Menge des Salzes verringerte sich dabei bedeutend, und es währte lange, ehe die Zusammensetzung desselben sich nicht mehr veränderte. Die Farbe der vollständig ausgewaschenen Verbindung war rein weiss, die Krystallform aber weniger regelmässig wie bei dem vorher analysirten Salz.

1,396 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 1,228 Grm. Oxyd.

0,613 Grm. hinterliessen 0,5387 Grm. Oxyd.
0,9157 Grm. gaben 0,2031 Grm. schwefelsauren Baryt.
1,617 Grm. gaben 0,357 Grm. schwefelsauren Baryt.
3,1668 Grm. enthielten 0,061 Grm. Wasser.
Diess giebt in Procenten:

Wismuthoxyd	87,96	87,87
Salpetersäure	10,28	10,23
Wasser	1,92	—
	100,16	

Die Anlaysen dieses Salz stimmen vollständig mit der obigen Formel überein. Das Magisterium wird demnach durch kaltes und durch heisses Wasser auf gleiche Weise zersetzt; in beiden Fällen entsteht die Verbindung:

$$BiO_3.NO_5 + BiO_3.HO.$$

In der That veränderte sich auch das Salz nicht weiter durch heisses Wasser. Nachdem es längere Zeit mit Wasser gekocht worden war, zeigte es bei 100° getrocknet, die folgende Zusammensetzung.

0,3945 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3473 Grm. Oxyd.
0,588 Grm. gaben 0,1292 Grm. schwefelsauren Baryt.
In Procenten:

Wismuthoxyd	88,03
Salpetersäure	10,18
Wasser	1,79
	100,00

Es existiren somit die folgenden vier Verbindungen zwischen Wismuthoxyd und Salpetersäure:

$$BiO_3.3NO_5 + 10HO.$$
$$BiO_3.2NO_5 + HO.$$
$$BiO_3.NO_5 + HO \text{ und } 2HO.$$
$$2BiO_3.NO_5 + HO.$$

Zwei von diesen Verbindungen, die zweite und vierte waren bisher unbekannt. — Was die übrigen basischen Salze anbetrifft, die von verschiedenen Forschern angenommen worden sind, und deren Formeln ich im Eingange dieser Abhandlung angeführt habe, so muss ich die Existenz derselben so lange bezweifeln, bis uns neue und zuverlässige Wege zu ihrer Darstellung mitgetheilt worden sind. Dass man zufällig einmal Salze erhalten hat, welche

mit den aufgestellten Formeln übereinstimmten, ist noch kein Beweis für die Existenz derselben als chemische Verbindungen, denn chemische Verbindungen müssen sich bei bestimmter Verfahrungsweise immer von gleicher Zusammensetzung wieder gewinnen lassen. Alle Versuche aber, welche ich zur Hervorbringung jener Salze angestellt habe, führten zu ungünstigen Resultaten; es wurden zwar mitunter Verbindungen erhalten, welche jenen Formeln entsprachen, indess hing alles von der Art und der Dauer des Auswaschens ab, und nur selten zeigten übereinstimmend dargestellte Salze eine genügende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung.

Es ist daher völlig zwecklos, darüber zu streiten, welche chemische Formel dem nach den Vorschriften der Pharmacopoen dargestellten Magisterium bismuthi zukomme. Dem Magisterium der Apotheken kommt gar keine bestimmte Formel zu. Im Wesentlichen besteht es aus der Verbindung $BiO_3.NO_5 + 2$ aq., dem wechselnde Mengen von dem Salz $2BiO_3.NO_5 + aq$ *) beigemengt sind, und von dem letzteren um so mehr, je weniger sparsam der Arbeiter mit dem Waschwasser gewesen ist.

Zersetzt man das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd mit Wasser, so bleibt immer eine ansehnliche Menge von Wismuthoxyd in der Lösung, und man erhält nach Duflos' Angabe von 100 Th. krystallisirtem Salz nicht mehr als höchstens 45,5 Th. Magisterium, während wenn die Umwandlung vollständig gelänge, 62,8 Th. resultiren würden. Der bedeutende Verlust rührt hauptsächlich her von der Salpetersäure, welche während der Zersetzung frei in Lösung geht und der Fällung des Magisteriums hindernd entgegentritt. Weit reichlicher muss daher die Ausbeute werden, wenn man die freiwerdende Säure durch ein Alkali fortnimmt; nur entsteht dann die Frage, ob der Niederschlag nicht zu basisch wird und ob kein Alkali in die Verbindung eintritt. Zur Beantwortung dieser Frage habe ich den folgenden Versuch gemacht.

*) Möglicher Weise kann die Verbindung im lufttrocknen Zustande reicher an Wasser sein, was von mir nicht untersucht worden ist.

5 Grm. des neutralen Salzes wurden mit 20 C.C. Wasser zerrieben und hierauf mit ferneren 100 C.C. vermischt, so dass also auf 1 Th. Salz 24 Th. Wasser kamen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde allmählich tropfenweise und unter jedesmaligem sorgfältigen Umrühren, so viel von einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr merklich vermehrte. Die verbrauchte Lösung enthielt 2,86 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron; auf 100 Theile Wismuthsalz waren mithin 57,2 Th. Natronsalz angewandt worden, und die Lauge zeigte noch deutlich saure Reaction. Um den ganzen Ueberschuss an Säure fortzunehmen würden 59,1 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron erforderlich gewesen sein.

Das erhaltene schön krystallisirte Salz wurde mit der kleinsten Menge Wasser ausgewaschen, gepresst und lufttrocken gewogen. Sein Gewicht betrug 3,03 Grm. = 60 p.C. des neutralen Salzes. Es war frei von Natron.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,4135 Grm. des lufttrocknen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,33 Grm. Oxyd.

0,844 Grm. gaben 0,2876 Grm. schwefelsauren Baryt.

Demnach bestand das Salz aus:

Wismuthoxyd	79,80
Salpetersäure	15,79
Wasser	4,41
	100,00

Vergleicht man nun die Formeln, welche man für das Magisterium aufgestellt hat, unter einander, so ergeben sich folgende, zum Theil sehr abweichende Werthe für Wismuthoxyd und Säure.

Die Formel $6BiO_3.5NO_5 + 9$ aq. verlangt 79,86 p.C. Oxyd und 15,49 p.C. Säure.

Die Formel $5BiO_3.4NO_5 + 9$ aq. verlangt 79,62 p.C. Oxyd und 14,83 p.C. Säure.

Die Formel $4BiO_3.3NO_5 + 9$ aq. verlangt 79,25 p.C. Oxyd und 13,83 p.C. Säure.

Demnach ist das von mir erhaltene Präparat untadelhaft; es enthält die Menge von Wismuthoxyd, die man

nach allen 3 Formeln als normal im Magisterium annimmt, und im Säuregehalt übertrifft es noch um etwas die Formel $6BiO_3.5NO_5 + 9$ aq. Wird das Salz in grösserem Maassstabe dargestellt, in welchem Falle das Auswaschen kaum mit gleicher Vollständigkeit ohne Anwendung einer grösseren Menge Wasser zu erreichen ist, so wird auch der Säuregehalt jener Formel entsprechend sein.

Um eine grössere Ausbeute an Magisterium zu erzielen, haben bereits einige Pharmacopoen empfohlen, die während der Fällung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds frei werdende Säure nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, doch wird es, da das Magisterium selbst saure Reaction zeigt, bei Anwendung dieser Vorschrift leicht vorkommen können, dass ein unvorsichtiger Arbeiter ein zu basisches Präparat liefert. Es sind daher feste Verhältnisse vorzuziehen, und Janssen hat aus diesem Grunde vorgeschlagen, zur Darstellung des Magisteriums 2 Unzen fein zerriebenes neutrales salpetersaures Wismuthoxyd mit 6 Unzen Wasser zu vermischen, dem vorher 10 Drachmen *Liq. ammonii caust.* zugesetzt worden sind. Da aber die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit nicht hinreichend constant in ihrem Ammoniakgehalt ist, so lässt auch diese Vorschrift zu wünschen übrig, und es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass das kohlensaure Natron dem Ammóniak vorzuziehen ist, zumal da ich nachgewiesen habe, dass der dadurch entstehende Niederschlag kein Natron enthält.

Ein gutes Präparat und eine reichliche Ausbeute wird man stets erhalten, wenn man 100 Th. neutrales Wismuthsalz in der oben von mir angegebenen Weise mit der vierundzwanzigfachen Menge Wasser zersetzt und dann allmählich und tropfenweise eine Lösung von 20 Th. wasserfreiem oder 54 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron zusetzt. Nach 24 Stunden wird dann der in schönen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirte Niederschlag gesammelt und mit einer möglichst kleinen Menge Wasser ausgewaschen.

Zum Schluss dieses Abschnitts meiner Untersuchungen will ich noch erwähnen, dass ich auch jenes krystallinische salpetersaure Salz, welches sich beim Erwärmen von übersättigten Wismuthlösungen freiwillig abscheidet, der Ana-

lyse unterworfen habe. — Wird metallisches Wismuth, zuletzt in Pulverform, so lange in stark abgekühlte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., eingetragen, als davon noch etwas gelöst wird, so erhält man bekanntlich eine gelbe Lösung, die sich bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Salzes entfärbt. Die zur Abscheidung angewandte Temperatur überstieg bei meinen Versuchen nicht wesentlich 40°. Ein Mal erhielt ich dabei die Verbindung in Form eines schweren krystallinischen Pulvers, ein ander Mal in Form zarter halbzölliger platter Nadeln, die den Glanz der sublimirten Benzoësäure besassen. In beiden Fällen wurden die gesammelten Krystalle gepresst und mit ganz wenig Wasser behandelt, wobei indess die prismatischen Krystalle zerfielen. Die Zusammensetzung stimmte genügend mit der Formel $BiO_3 . NO_5 + 2$ aq. überein.

II. Basische Chlorverbindung des Wismuths.

Ein basisches Chlorid des Wismuths entsteht bekanntlich sowohl durch Fällung einer Chlorwismuthlösung mit Wasser, wie auch durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Kochsalz, und es steht fest, dass nach beiden Darstellungsweisen dasselbe Präparat erhalten wird, insofern die verschiedenen Untersucher stets auf 1 Aeq. Wismuthchlorid 2 Aeq. Wismuthoxyd gefunden haben. Dagegen weichen die Angaben wesentlich in Betreff des Wassergehaltes ab. Nach Phillips*) soll die Verbindung 3 Aeq. Wasser enthalten, während Heintz**) nur 1 Aeq. fand, und Arppe***) giebt an, dass das bei 125° getrocknete Salz wasserfrei sei.

Obgleich die Analysen von Heintz keinen Zweifel darüber lassen, dass das von ihm analysirte und bei 100° getrocknete Salz, welches nach beiden Methoden dargestellt war, wirklich die der Formel $BiCl_3 + 2BiO_3 +$ aq. entsprechende Zusammensetzung hatte, so konnte doch die Phillips'sche Formel für die lufttrockene Verbindung passen,

*) Berzelius' Jahresbericht. **11**, 187.
) Pogg. Ann. **63, 72.
***) Ann. der Chem. u. Pharm. **56**, 240.

es konnte also bei der Temperatur, welche Heintz zur Trocknung anwandte, nur einen Theil des Wassers verloren haben, und die Formel für die lufttrockne Verbindung: $BiCl_3 + 2BiO_3 + 3$ aq. liess sich dann durch die einfachere Formel $Bi\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases} +$ aq. wiedergeben.

Theils um hierüber Aufschluss zu erhalten, theils auch um zu erfahren, ob durch Behandlung mit vielem Wasser die noch basischere Verbindung $Bi\begin{cases}O\\Cl\end{cases} + BiO_3$ zu erhalten sei, habe ich die folgenden Versuche angestellt. Ein günstiges Resultat schien um so mehr zu erwarten, da nach Arppe das gewöhnliche basische Salz durch starkes Erhitzen in die Verbindung $BiCl_3 + 6BiO_3$ übergeht, welche Formel sich wohl auf die obige zurückführen liesse.

Ich wandte zu meinen Versuchen Chlorwismuth an, das durch Auflösen des Metalls in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure dargestellt worden war. Die durch Wasser entstehende Fällung wurde auf einem Filtrum gesammelt und so lange gewaschen, bis das abfliessende Wasser frei von Säure war.

Zunächst wurde das bei 100° getrocknete Salz analysirt. Der Chlorgehalt wurde bestimmt, indem die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Auslaugen mit Wasser erhaltene, durch Salpetersäure angesäuerte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Zur Wismuthbestimmung wurde das Salz in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, das entstandene Schwefelwismuth aufs Neue in Salpetersäure gelöst und der mittelst kohlensaurem Ammoniak gefällte Niederschlag geglüht und gewogen.

0,6764 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,5984 Grm. Oxyd.

0,825 Grm. gaben 0,4512 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel, welche Heintz berechnet hat:

$$BiCl_3 + 2BiO_3 + aq.$$

		Berechnet.		Gefunden.
6 Aeq.	Wismuth	624	79,24	79,30
3 „	Chlor	106,5	13,53	13,52
6 „	Sauerstoff	48	6,09	
1 „	Wasser	9	1,14	
		787,5	100,00	

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

0,727 Grm. gaben 0,6422 Grm. Oxyd.

0,6335 Grm. gaben 0,3455 Grm. Chlorsilber.

Das bei 125° getrocknete Salz führte zu folgendem Resultat:

1,0742 Grm. gaben 0,952 Grm. Oxyd.

0,94 Grm. gaben 0,5137 Grm. Chlorsilber.

Hieraus berechnen sich folgende procentische Mengen von Wismuth und Chlor:

	Lufttrocken.	Bei 125° getr.
Wismuth	79,19	79,45
Chlor	13,49	13,51

Es ergiebt sich daraus, dass das lufttrockne Salz sowohl wie auch das bei 125° getrocknete in der Zusammensetzung nicht von dem bei 100° getrockneten abweicht. Directe Wasserbestimmungen hielt ich für unnöthig, da der Wassergehalt bereits in dem bei 100° getrockneten basischen Chlorwismuth von Heintz bestimmt worden ist, und ich mich ausserdem davon überzeugt habe, dass das bei 125° getrocknete Salz bei einer gewissen höheren Temperatur noch Wasser verliert.

Da ich die Auswaschung des von mir analysirten basischen Chlorwismuths so lange fortgesetzt hatte, bis die saure Reaction des Waschwassers verschwunden war, so hatte ich auf das Entstehen einer basischeren Verbindung gerechnet; es kann aber eine solche auf diesem Wege nicht erhalten werden, selbst heisses Wasser ist ohne merkliche Einwirkung. Zunächst habe ich die Verbindung längere Zeit mit warmem Wasser digerirt und endlich anhaltend damit gekocht; in beiden Fällen nahm der Wismuthgehalt nicht zu.

Ich wandte mich nun zu der Zersetzung, welche das Salz durch starkes Erhitzen erleidet. — Erhitzt man es in einem engen Probirröhrchen bei allmählich steigender Tem-

peratur, so zeigen sich folgende Erscheinungen. Das Salz nimmt allmählich eine hellgelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder rein weiss wird, bleibt im Uebrigen aber unverändert, bis die Temperatur zum Erweichen des gewöhnlichen Glases gestiegen ist. Bei dieser Temperatur entweicht plötzlich der Wassergehalt, und zwar mit solcher Heftigkeit, dass es kaum zu vermeiden ist, dass kleine Mengen der Verbindung mit fortgerissen werden und sich im oberen Theile des Rohres in Form eines weissen Sublimats absetzen. Das erhitzte Salz erscheint nach dem Erkalten wieder weiss. Erst bei wesentlich gesteigerter Hitze lässt sich die Verflüchtigung von Chlorwismuth wahrnehmen, dabei geht die Farbe ins Braungelbe über und der Rückstand erscheint dann nach dem Erkalten blassgelb.

Es wurde nun eine abgewogene Menge von Wismuthoxychlorid unter häufigem Umrühren in einem Porcellantiegel bei einer Temperatur die allmählich etwas über 300° stieg, erhitzt. Es trat eine gelbe Färbung ein, aber es entwickelten sich keine Dämpfe. Nach 10 Minuten langem Erhitzen war das Gewicht unverändert geblieben. Die Hitze wurde hierauf etwas gesteigert. Nach etwa einer Viertelstunde durchzog nun plötzlich ein Glühungsphänomen die ganze Masse, die sich vorübergehend schwach grau färbte, während ein leichter weisser Rauch aufstieg. Das erkaltete Salz hatte wieder die weisse Farbe angenommen und 1,1 p.C. an Gewicht verloren.

0,4212 Grm. der Verbindung lieferten 0,3772 Grm. Oxyd.

0,5684 Grm. gaben 0,3088 Grm. Chlorsilber.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $BiCl_3 + 2BiO_3$.

		Berechnet.		Gefunden.
6 Aeq.	Wismuth	624	80,15	80,28
3 „	Chlor	106,5	13,68	13,43
6 „	Sauerstoff	48	6,17	6,28
		778,5	100,00	100,00

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt; das Glühungsphänomen zeigte sich in diesem Falle nur unvollständig, das Product war aber dasselbe; bei der Analyse wurden 80,34 p.C. Wismuth und 13,51 p.C. Chlor erhalten.

Die erste Veränderung, welche das auf nassem Wege dargestellte basische Chlorwismuth in starker Hitze erleidet,

besteht also darin, dass es sein Wasser verliert. Es entsteht die wasserfreie Verbindung, die bereits von Jacquelain*) auf andere Weise, durch Erhitzen von Chlorwismuth in einem Strome von Wasserdampf dargestellt worden ist. Nach Jacquelain soll diess basische Chlorid selbst bei starker Glühhitze keine weitere Veränderung erleiden, was übrigens mit den Angaben von Arppe nicht übereinstimmt.

Ich habe daher das basische Salz in einem Porcellantiegel bis zum Glühen erhitzt, wobei sich das Entweichen von Chlorwismuth nicht verkennen liess; als aber der Versuch etwa eine Stunde lang fortgesetzt war, wurden keine Dämpfe mehr wahrgenommen und sie kamen erst wieder zum Vorschein, als die Hitze beträchtlich verstärkt wurde. Der zusammengeschmolzene und beim Erkalten blassgelb werdende Rückstand zeigte übrigens noch keine sehr bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung, denn es wurden darin 81,01 p.C. Wismuth und 11,82 p.C. Chlor gefunden.

Um das Entweichen von Chlorwismuth zu erleichtern wurde bei einem zweiten Versuch das basische Wismuthsalz in einem raschen Kohlensäurestrom in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt und die Operation 3 Stunden lang bei einer Temperatur fortgesetzt, bei welcher das böhmische Glas dem Schmelzen nahe war. Das Chlorwismuth entwich in Form eines weissen Rauches, aber nur dann, wenn der Gasstrom sehr kräftig war, und als Rückstand wurden zwei Schichten erhalten, von denen die obere hellgelb, die untere weiss war. — Der Chlorgehalt des gelben Salzes, das sich ziemlich leicht von dem anderen trennen liess, betrug 12,67p.C. Die Abwahme war also geringer wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Es wurden nun beide Schichten zerrieben und die Erhitzung anhaltend in der früheren Weise fortgesetzt. Das Salz war bei Beendigung des Versuchs nach dem Erkalten blassgelb und enthielt 80,36 p.C. Wismuth und 12,42 p.C. Chlor.

Nach diesem Ergebniss hielt ich es für überflüssig, den

*) Berzelius' Lehrbuch. 3, 776.

Versuch noch weiter fortzusetzen, denn soll ein Salz von der Zusammensetzung erhalten werden, welche Arppe angiebt, so muss jedenfalls eine sehr starke und sehr lange anhaltende Glühhitze gegeben werden, und es bleibt dann mindestens zweifelhaft, ob eine wirkliche Verbindung oder nur ein Gemenge von basischem Chlorwismuth und Wismuthoxyd erhalten wird.

III. Verbindungen des Wismuthoxyds mit Schwefelsäure.

Unsere Kenntniss der schwefelsauren Salze des Wismuthoxyds verdanken wir Heintz*), der dieselben zuerst dargestellt und analysirt hat.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $BiO_3.3SO_3$, wie sie Berzelius in seinem Lehrbuch anführt, existirt nach Heintz nicht, während er zwei andere Salze,

$$BiO_3.2SO_3 \text{ und } BiO_3.SO_3,$$

auf verschiedene Weise darstellte.

Die letztere Verbindung wurde durch Zersetzung des Salzes mit 2 Aeq. Schwefelsäure durch Wasser erhalten, doch gelang es Heintz nicht auf diesem Wege ein Salz darzustellen, das hinreichend genau mit der aufgestellten Formel übereinstimmte, und selbst bei wiederholtem Auskochen mit Wasser liess sich im Filtrat stets Schwefelsäure nachweisen. Ich schloss daraus, dass durch sehr anhaltende Behandlung mit heissem Wasser ein noch basischeres Salz zu erhalten sein werde, übereinstimmend mit dem von mir dargestellten basischen salpetersauren Salz von der Zusammensetzung $BiO_3.NO_5 + BiO_3.HO$.

Ich stellte zunächst das saure Salz dar, indem ich eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit Schwefelsäure fällte, und das in feinen Nadeln krystallisirende Salz durch wiederholtes Pressen zwischen Papier sorgfältig von der anhängenden Mutterlauge befreite. Vor der Analyse lag das Salz längere Zeit an der Luft.

0,576 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und einige Zeit auf 70—80° erwärmt. Das erhaltene Oxyd wog 0,3936 Grm. Ferner gab

*) Pogg. Ann. 63, 77.

die abfiltrirte und mit Salpetersäure versetzte Lösung bei der Fällung mit Chlorbaryum 0,398 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse stimmen sehr gut mit der von Heintz aufgestellten Formel $BiO_3.2SO_3+3$ aq. überein; die analytische Methode lässt mithin nichts zu wünschen übrig.

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	68,44	68,33
2 „	Schwefelsäure	80	23,60	23,72
3 „	Wasser	27	7,96	7,95
		339	100,00	100,00

Es wurde nun das analysirte Salz zunächst mit Wasser gewaschen und dann lange Zeit hindurch mit Wasser gekocht, bis endlich zwei in grösseren Zwischenräumen ausgeführte Analysen eine genügende Uebereinstimmung zeigten. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

1,015 Grm. gaben 0,8363 Grm. Oxyd und 0,4244 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,8755 Grm. lieferten 0,7206 Grm. Oxyd und 0,373 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$BiO_3.SO_3+aq.$$

Sie verlangt folgende procentische Mengen:

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	82,56	82,39	82,29
1 „	Schwefelsäure	40	14,23	14,34	14,62
1 „	Wasser	9	3,21	3,27	3,09
		281	100,00	100,00	100,00

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass es möglich ist, aus dem Salze mit 2 Aeq. Schwefelsäure durch anhaltende Behandlung mit kochendem Wasser eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, dass es aber, meiner Vermuthung entgegen, nicht gelingt, ein basischeres Salz zu erzeugen. In der Waschflüssigkeit zeigten sich auch bei meinen Versuchen stets Spuren von Schwefelsäure, daneben war aber immer Wismuthoxyd vorhanden, und es kann daraus nur geschlossen werden, dass das schwefelsaure Salz nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Die von mir berechnete Formel stimmt nicht genau mit der von Heintz aufgestellten überein, indem nach ihm die Verbindung 2 Aeq. Wasser enthalten soll. Wahrscheinlich

ist aber diese Abweichung nur darin zu suchen, dass Heintz das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen hat, während von mir das bei 100° getrocknete angewandt wurde. Zweifel darüber können allerdings noch bleiben, da die Analysen von Heintz einen Ueberschuss von 1 p.C. Schwefelsäure zeigen, und ich bedaure daher um so mehr, nicht auch das lufttrockne Salz analysirt zu haben.

XII.

Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure.

Von

Dr. **Richard L. Maly**,
Privatdocent an der Universität zu Graz.

(III. Mittheilung.*)

Das Anhydrid der Abietinsäure.

Ueber das Verhalten des krystallisirten Abietinsäurehydrats in höherer Temperatur habe ich schon ein paar Angaben gemacht. Bei 100° C. bleibt es ganz unverändert, und giebt auch bei höherer Temperatur kein Wasser ab, so lange nicht durch zu andauerndes Erhitzen bei gleichzeitiger Gelb-Braunfärbung eine Zersetzung eintritt. Rasch geschmolzen, namentlich im Kohlensäurestrom hält die Säure eine über den Schmelzpunkt gehende Erhitzung ohne Veränderung aus.

Man kann demnach durch Erhitzen die Krystalle nicht vom Hydratwasser befreien.

Ich habe also die Erledigung dieser Frage auf dem entgegengesetzten Wege versucht, wobei mir Beobachtungen zu Statten kamen, die mich schon früher die Vermuthung aussprechen liessen, dass die krystallisirte Abietinsäure in dem Darstellungsmateriale, dem Colophonium, gar nicht vorhanden ist, sondern sich erst durch Wasseraufnahme aus demselben bilde.

---

*) Aus den Sitzungsberichten der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Ueber die früheren Mittheilungen des Verf. s. dies. Journ. **86**, 111 und **92**, 1.

Colophonium in gewöhnlichem Alkohol gelöst, setzt im verschlossenen Gefässe nach einiger Zeit, etwa einigen Wochen, krystallinische Krusten von Abietinsäure ab; versetzt man die alkoholische Lösung in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung, so erscheinen die glänzenden spitzigen Blättchen der Abietinsäure meist in einigen Stunden. Bereitet man aber die Lösung des Colophoniums mit absolutem Alkohol und lässt ebenfalls verschlossen stehen, so bekommt man auch nach Monaten keine Krystalle.

Weiter ist hier zu berücksichtigen die Darstellung der krystallisirten Säure*), bei der die Ausbeute reichlicher ist, wenn der Alkohol nur etwa 70 p.C. hält, und mit dem Colophonium mehrere Tage (bis 8) in Berührung ist. Deshalb haben die älteren Darsteller bei rascher Arbeit so erbärmlich wenig von ordentlich krystallisirter Säure aus dem Colophonium gewonnen, während bei dem früher beschriebenen Verfahren, obwohl man durch dass Abpressen u. s. w. Verlust erleidet, leicht 80 p.C. rein weisser Säure resultiren.

Zur quantitativen Feststellung der Wasseraufnahme wurde klares über Schwefelsäure getrocknetes Colophonium in einem Bechergläschen mit Alkohol von 80 p.C. übergossen, gelöst und mit ein paar Tropfen Wasser milchig getrübt. Sobald die Masse krystallinisch geworden war, wurde sie erst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet, bis sich das Gewicht durch mehrere Tage nicht mehr änderte. Dabei gaben:

1) 1,5535 Grm. Colophonium 1,615 Grm. Krystalle,
2) 0,8345 „ „ 0,862 „ „

oder:

	1.	2.	Mittel.
Zunahme:	3,81 p.C.	3,19 p.C.	3,50 p.C.

d. h. 96,50 Th. ergänzten sich zu hundert.

Die Abietinsäure ist, wie durch die doppelte Reihe ihrer Salze nachgewiesen wurde (dies. Journ. **92**, 1) eine zweibasische Säure; ziehen wir von ihrer

Formel	=	$C_{44}H_{64}O_5$
1 Molekül Wasser ab	=	H_2O
so bleibt		$C_{44}H_{62}O_4$

*) Erste Mittheilung.

als das Anhydrid übrig, und dieses brauchte, um in die krystallisirte Säure überzugehen, also H_2O aufzunehmen 3,82 p.C. Zunahme, was mit dem Mittel obiger Versuche genau genug stimmt. Diese Uebereinstimmung zeigt, wie fast zum grössten Theil das reine Colophonium aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht.

Die Umwandlung des Anhydrids kann man auch sehr schön ausserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten-Lerchbäumen u. s. w. findet man oft spontan frisch ausgeflossenes Harz als ganz klare, stark lichtbrechende, fast farblose Tropfen perlschnurartig über einander an der Borke haften. Erst sind sie weich in Folge einer geringen als Lösungsmittel wirkenden Menge ätherischen Oeles, nach einigen trockenen Tagen werden sie fester. Im August vorigen Jahres habe ich viele solche durch die heisse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen beobachtet, sie blieben längere Zeit gleich, wurden höchstens etwas consistenter. Nun kamen einige Regentage, und darauf hatten alle diese hellen Tropfen ihr Aussehen verändert, waren schneeweiss geworden, aussen rauh von hervorstehenden Krystallspitzen und durch und durch zu einer Krystallmasse erstarrt; sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäurehydrat übergegangen.

Eigenschaften und Analyse des Anhydrids.

Reines Colophonium bietet die Eigenschaften des Anhydrids dar; noch besser die vorerwähnten farblosen Harzausschwitzungen. Dieselben wurden in grösserer Menge gesammelt, im Wasserbade erwärmt zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verlor. So ist das Anhydrid ein gelbes sprödes klares Harz, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löst, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchig gefällt wird. Zwischen 90—100° C. ist es schon weich, bei 100° dickflüssig, auch nachdem das ätherische Oel ganz entfernt ist, zum Unterschiede von der krystallisirten Säure, die 100° C. ohne Veränderung aushält, und erst bei 165° C. schmilzt.

Bei Behandlung mit Alkalien, oder beim Versetzen der

alkoholischen Lösung mit Metallsalzen bilden sich unter Wasseraufnahme abietinsaure Salze.

Folgende Zahlen sind das Mittel aus zwei Verbrennungen, von denen die eine mit dem Harze von *Pinus Abies*, die andere mit dem von *Pinus Larix* ausgeführt wurde:

		Berechnet.	Gefunden.
C	44	80,73	80,23
H	62	9,48	9,87
O	4	9,79	9,90
		100,00	100,00*)

Es wurde hierbei etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff gefunden, und zwar deshalb, weil es kaum gelingt, ganz reines Anhydrid zu sammeln, immer enthält es schon etwas Abietinsäure, die sich noch vermehrt beim Zutritt nur geringer Menge Feuchtigkeit.

Man sieht aus dem vorherigen, die *Natur des Colophoniums*, d. h. der aus Abietineen nach Verletzung des Stammes ausfliessenden und dann zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles geschmolzenen Harzmasse ist eine wesentlich andere, und namentlich viel einfachere als man bisher annahm. Es ist nicht ein Gemenge von mehreren isomeren Säuren (Silvin-, Pinin- und Pimarsäure**) nebst noch indifferenten Harzen, sondern besteht der überwiegenden Hauptmasse nach (über 90 p.C.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure.

Es war und ist noch immer eine für die Pflanzenphysiologie interessante Frage: die Bildung von Harzen aus

*) Die Substanz war aschefrei.

**) Die *Silvinsäure* von Unverdorben, Rose etc. war unvollständig gereinigte Abietinsäure l. c. Der *Pininsäure* ist jedes materielle Substrat entzogen; sie sollte amorph, dem Colophonium ähnlich sein, einen niederen Schmelzpunkt besitzen etc. und war jener Theil des Colophoniums, der sich zuerst mit wenig kaltem Alkohol ausziehen liess (Unverdorben). Diess zeigt alles, dass sie nichts anderes war, als wirkliches Colophonium, also Anhydrid, auf das der wasserhaltige Alkohol noch nicht verändernd eingewirkt hat. Wurde nun die angebliche Pininsäure mit Alkalien behandelt oder mit Metallsalzen zusammengebracht, so erhielt man Niederschläge von unreinen abietinsauren Salzen, die man nun mit den ebenfalls unreinen, sogenannten sylvinsauren isomer hielt. Die *Pininsäure* ist demnach zu streichen. Die *Pimarsäure* habe ich noch nicht in Händen gehabt, aber nach den vorhandenen Mittheilungen scheint sie ebenfalls nichts anderes als Abietinsäure zu sein.

den ätherischen Oelen. Mehrfach haben Chemiker die verschiedensten Oxydationsmittel auf ätherische Oele einwirken lassen, aber ohne das gewünschte Resultat, d. h. die Ueberführung in Harzsäuren zu erreichen. Wie wir erst gesehen haben, kommt es aber im Pflanzenleibe der Coniferen gar nicht zur Bildung von einer Harzsäure, sondern diese Bildung bleibt beim Anhydrid stehen; insoweit ist also obige Frage zu modificiren. Aber auch die Bildung des Anhydrids ist bei weitem nicht so einfach, als gewisse Gleichungen es ausdrücken sollen, die eine ganz einfache Oxydation darstellen. Man hatte dabei immer die alte unrichtige Formel $C_{20}H_{36}O_2$ für die aus dem Colophonium sich bildende Säure im Auge, welche gerade den doppelten Kohlenstoffgehalt von 1 Molekül Terpentinöl enthält:

$$2C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Da die Säure des Coniferenharzes, respective deren Anhydrid aber nicht C_{20} auch nicht $n(C_{20})$ enthält, so muss wohl dieser Vorgang der Harzbildung in den Pflanzen, wenn er überhaupt vorkommt, ein complicirterer sein.

Ein Versuch, der am meisten hierher gezogen zu werden verdient, ist die bekannte Verharzung von Terpentinöl in dünneren Schichten, wenn diese längere Zeit der Luft ausgesetzt werden. Ich liess also rectificirtes Terpentinöl in flachen Schalen durch einige Wochen der Luft ausgesetzt. Die zäh und gelbbraun gewordene Masse wurde mit Wasser bis zur Verflüchtigung alles noch vorhandenen Oeles gekocht und hatte nach dem Schmelzen im Wasserbade (es wurde darin dickflüssig wie das Anhydrid) ganz das Aussehen von Colophonium. Trotzdem gelang es mir nicht, Abietinsäurekrystalle daraus zu gewinnen. Das Wasser, mit dem die Harzmasse gekocht worden war, enthielt reichlich Ameisensäure, die wohl denselben Ursprung hatte, als die, welche Redtenbacher im gährenden Kiefernadelreisig auffand.

Diese Versuche habe ich vor einiger Zeit in Prof. Gottlieb's Laboratorium in Graz ausgeführt.

XIII.

Untersuchungen über die Abietinsäure.

Von

Dr. **Richard L. Maly.**

(IV. Mittheilung.)

Abietinsäure-Aethyläther.

In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, dass man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Abietinsäure keinen Aether bekommt, gleichgültig ob man in die kalte, oder in die warme Lösung leitet. Ich habe auch erwähnt, dass man ölige Tropfen aber spärlich erhält, wenn man, während die gewöhnliche Aethermischung destillirt, statt Alkohol eine solche Lösung von Abietinsäure nachfliessen lässt. Allein bald wird dabei schweflige Säure in solchen Strömen entwickelt, dass man die Operation unterbrechen muss.

Hingegen setzt sich Jodäthyl mit abietinsaurem Silber leicht und glatt um. Jodäthyl wurde mit Aether verdünnt, und dann das von Alkohol noch feuchte abgepresste abietinsaure Silber stückweise zugesetzt. Die ersten Partien des Silbersalzes lösen sich auf in den dem Jodäthyl zugesetzten Aether, nach wenigen Minuten beginnt die Einwirkung, es scheidet sich Jodsilber aus, und die Flüssigkeit erwärmt sich. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, und die goldgelbe Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Es blieb eine gelbliche sehr klare Substanz, die bei 100° dickflüssig war, wie Kartoffelsyrup, dann einen angenehmen harzig ätherischen Geruch besass. Bei gewöhnlicher Temperatur nahm sie eben noch den Eindruck des Fingernagels an. In Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Aetheralkohol. Zur weiteren Reinigung wurde das Ganze aus dem letztgenannten Lösungsmittel mit Wasser ausgefällt, die ausgeschiedenen ölig-harzigen Tropfen in Aether gelöst, und abgedampft. Diese Operation wurde, um zu sehen, ob sich die Zusammensetzung des Körpers ändere, mehrere Male vorgenommen; sie blieb constant.

Analyse I. ist von der Substanz, nachdem dieses Ausfällen 2 Mal, und Analyse II., nachdem es 4 Mal vorgenommen war.

I. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,607 Grm. CO_2 und 0,1873 Grm. H_2O.

II. 0,2255 Grm. Substanz gaben 0,6470 Grm. CO_2 und 0,1995 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

C	78,09	78,24
H	9,82	9,83

Diese Zusammensetzung entspricht aber nicht dem neutralen Abietinsäure-Aether, $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_5$, den man nach der Reaction erwarten sollte, und welcher verlangt C 79,12 p.C. und H 9,88 p.C., sondern einem Aether, der noch $\frac{1}{2}H_2O$ mehr enthält, also dem Körper $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$; dieser verlangt:

C	78,15 p.C.
H	9,90 „

was mit den Analysen übereinstimmt.

Die Eigenschaften, wie sie oben angegeben wurden, haben sich nach dem Reinigen um nichts geändert.

Der Abietinsäure-Aether lässt sich nicht unzersetzt destilliren; er zerlegt sich dabei in einen kohlenstoffreicheren Körper und Wassertröpfchen, ohne einen wesentlichen kohligen Rückstand zu lassen.

Abietinsäure-Glycerin (Abietin).

Reibt man Abietinsäure und Glycerin zusammen, und erhitzt im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200°, so schmilzt die Abietinsäure als gelbbraune Schicht über dem Glycerin ohne sich zu mischen, während das Glycerin nur Spuren der Harzsäure aufnimmt.

Vermischt man eine concentrirte alkoholische Abietinsäurelösung mit Glycerin, so bekommt man eine klare Flüssigkeit, die nach etwa 14 Tagen im kalten Raum kleine zu Krystallen erstarrende Tröpfchen absetzt. Diese krystallinische Ausscheidung dauert eine Weile fort.

Trennt man durch Filtration und wäscht mit wenig *kaltem Wasser*, so bekommt man eine schneeweisse schöne

Krystallmasse. Schmelzpunkt 125°. In Alkohol und Aether löslich, aber nicht umkrystallisirbar.

Analyse.

0,2575 Grm. Substanz gaben 0,7117 Grm. Kohlensäure und 0,2140 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{53}H_{76}O_8$.
C	75,38	75,71
H	9,23	9,04

Diese Verbindung deutet sich auf sehr einfache Weise. Die Abietinsäure ist, wie ich früher durch die doppelte Reihe ihrer Salze nachgewiesen habe, eine 2basische Säure; ihre Atomigkeit ist nicht bekannt, aber jedenfalls bei der Grösse des Moleküls grösser als 2. Nehmen wir sie 2basisch und 4atomig:

$$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{C_{44}H_{60}O} \\ H_2 . H_2 \end{matrix}\right\} O_4,$$

so ist $C_{44}H_{60}O$ ein vor der Hand nicht weiter auflösbares 4atomiges Radical. Tritt nun die Abietinsäure mit Glycerin in Verbindung, so wird sie wegen ihrer höheren Atomigkeit mehrere Moleküle Glycerin vereinigen, d. h. sich von einem Polyglycerinalkohol, wie solche uns Lourenzo*) kennen gelehrt hat, ableiten.

Der Triglycerinalkohol, der durch Condensation von 3 Molekülen Glycerin und Elimination von 2 Molekülen Wasser entstanden ist, ist:

$$\left.\begin{matrix} (C_3H_5)_3 \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_7.$$

Substituiren wir für 4 Atome des typischen Wasserstoffs das 4atomige Radical der Abietinsäure, so bekommen wir den Körper:

$$\left.\begin{matrix} (C_3H_5)_3 \\ \overset{IV}{C_{44}H_{60}O} . H \end{matrix}\right\} O_7,$$

dessen empirische Formel $C_{53}H_{76}O_8$ ist, wie sie aus dem Versuch abgeleitet wurde und mit den analytischen Zahlen übereinstimmt.

Es bleibt mir nun für ein anderes Mal zu untersuchen,

*) Compt. rend. t. 52, p. 359 u. dies. Journ. 83, 245.

ob man durch Zersetzung dieses Glycerids, den Triglycerinalkohol, wie ihn Lourenzo kennen gelehrt hat, abzuscheiden im Stande ist.

Abietinsaures Anilin und

Abietinsauren Harnstoff darzustellen gelang nicht.

Einwirkung von Kalihydrat auf Abietinsäure.

Wird Abietinsäure mit Kalilösung gekocht, so löst sie sich erst auf, und wenn die Lösung concentrirter geworden ist, scheidet sich eine Kaliumverbindung in Flocken aus, die entweder noch die ursprüngliche Säure oder einen wenig veränderten Körper enthält; sie wurde nicht weiter untersucht.

Schmilzt man Abietinsäure mit Kalihydrat in einer Silberschale, so ballt sich die Säure zusammen, vertheilt sich aber bei mehr Hitze und genügendem Umrühren mit dem Kali. Mit Wasser behandelt löst sich die Masse unter Zurücklassung eines braunen Pulvers, das ein in Wasser lösliches Kalisalz ist (von der beim Lösen entstandenen concentrirten Kalilauge aber nicht aufgenommen wird). Die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt gab nur wenig Harzflocken und wurde der Destillation unterworfen. In der übergehenden sauren Flüssigkeit war namentlich Propionsäure nachzuweisen.

Wie mir die schöne Untersuchung von Hlasiwetz und Barth*) bekannt wurde, welche durch Schmelzen mit Kali aus dem Guajakharz und später**) auch aus dem Drachenblut und dem Benzoëharz Protocatechusäure darstellten, habe ich den Versuch wiederholt aber ohne einen der Protocatechusäure ähnlichen Körper oder diese selbst zu bekommen. In der letzt bezeichneten jüngst erschienen Arbeit der genannten Forscher fand ich auch eine diess bestätigende Bemerkung, denn sie sagen: „Verschmilzt man in dieser Weise (mit Kali) Harze von der Natur des Colofoniums, so erhält man fast die ganze Masse nach dem Absättigen wieder."

---

*) Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 49. Dies. Journ. 90, 449.

**) Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 51. Dies. Journ. 93, 121.

Hydrabietinsäure.

Die Abietinsäure ist eine sehr kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Säure, dass ich wohl Ursache hatte zu glauben, bei Einwirkung eines kräftig reducirenden Körpers wie des Wasserstoffs in statu nascendi werde durch weitere Beschränkung des Sauerstoffgehaltes eine Spaltung eintreten. Allein die Reaction war eine andere.

Abietinsäure wurde in Alkohol unter Zuhülfenahme von Wärme gelöst und Natriumamalgam in kleinen Portionen zugesetzt. Ohne Zugiessen einer anderen Säure war die Einwirkung merklich lebhaft. So wie durch neuen Amalgamzusatz keine Einwirkung mehr bemerkt wurde, stellte man das Ganze in die Kälte.

Es beginnt dann in der Regel bald eine Krystsllisation indem sich an den Wänden des Kolbens und der Oberfläche des Quecksilbers lange seidenglänzende Nadeln absetzen. Ist die Lösung recht concentrirt, und hat man in die Kälte gestellt, so erstarrt bald die ganze Flüssigkeit über dem Quecksilber zu einem Brei solcher Nadeln. Besonders schöne Gruppen mehre Linien langer Nadeln bekommt man bei langsamem Abkühlen.

Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Sie waren in Wasser und Alkohol löslich, Säuren schieden aus ersterer Lösung eine Harzsäure in Flocken ab. Beim Verbrennen blieb kohlensaures Natrium zurück.

Zur Darstellung der freien Säure wurde durch Fällen mit Bleizuckerlösung ein Bleisalz dargestellt und dieses nach dem Abpressen zwischen Papier unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab bei freiwilligem Verdampfen an der Luft weisse-fettglänzende Blättchen.

Analysen.

I. 0,321 Grm. Substanz gaben 0,2945 Grm. Wasser und 0,9178 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2885 Grm. Substanz gaben 0,2705 Grm. Wasser und 0,8245 Grm. Kohlensäure.

III. 0,3313 Grm. Substanz gaben 0,3055 Grm. Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	77,99	77,94	—	77,97
H	10,19	10,41	10,24	10,28
O	11,92	11,65	—	11,78

Diese procentische Zusammensetzung entspricht aber einem Körper mit dem anstehenden Atomenverhältniss, welcher verlangt:

C	44	78,10
H	66	10,05
O	5	11,85
		100,00

Die Abietinsäure ist demnach durch directe Aufnahme von $2H_2$ in eine neue Säure, die wir *Hydrabietinsäure* nennen wollen, übergegangen.

Sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in den erwähnten glänzenden Blättchen bis auf den letzten Tropfen, giebt am Platinblech verbrannt die gewöhnlichen harzigen Dämpfe und verbrennt ohne Rückstand. Schmelzpunkt: nach 3 Versuchen im Paraffinbade beginnt die Hydrabietinsäure bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig*).

Ihre Basicität (2) hat sich gegen die Abietinsäure nicht geändert.

Hydrabietinsaures Natrium, $C_{44}H_{66}Na_2O_5 + aq.$

Dieser Körper ist schon bei der Darstellung der Abietinsäure beschrieben. Nimmt man die seideglänzenden Nadeln aus der Flüssigkeit, so verwittern sie rasch, und wenn sie noch kaum lufttrocken sind, haben sie schon ihren vollen Glanz eingebüsst und sind unansehnlich. Im lufttrocknen Zustande enthalten sie noch eine bestimmte Menge Wasser. Sie umzukrystallisiren gelang nicht.

I. 0,5788 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 100° 0,0383 Grm. Wasser, in 100 Theilen:

*) Bezüglich des Schmelzpunktes der Abietinsäure muss ich meine frühere Angabe, die auf einem Versehen beruht, zurücknehmen; sie beginnt (ebenfalls im Paraffinbade) bei 129° zu schmelzen und ist bei circa 144° flüssig.

berechnet für $\begin{cases}\text{hydrab. Natr.} & — \\ +3H_2O & 6{,}97\end{cases}$ gefunden $\begin{cases}— \\ 6{,}62\end{cases}$

II. 0,5405 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1110 Grm. schwefelsaures Natrium.

Für $C_{44}H_{66}Na_2O_5$ berechnet.	Gefunden.
6,39 p.C. Na.	6,65 p.C. Na.

Demnach ist das lufttrockene schon verwitterte hydrabietinsaure Natrium: $C_{44}H_{66}Na_2O_5 + 3H_2O$, das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

Hydrabietinsaures Silber.

Lässt sich durch Doppelzersetzung von hydrabietinsaurem Natrium und salpetersaurem Silber als weisser amorpher Niederschlag darstellen. Wird beim Reiben elektrisch, ist in Wasser und Alkohol kaum löslich und lässt sich in seinen Eigenschaften vom abietinsauuren Silber nicht unterscheiden.

Hydrabietinsaures Calcium.

Wird als weisser flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Säure mit Chlorcalciumlösung fällt. In Alkohol ziemlich löslich, von Wasser daraus fällbar.

Hydrabietinsaures Blei. Weisser flockiger Niederschlag.

Die Analyse dieser Salze führt zu keinem Resultat, weil bei dem verhältnissmässig hohen Molekül die hinzugetretenen $2H_2$ keine solche Differenz im Metallgehalt zwischen diesen und den abietinsauren Salzen ausmachen, dass dieselbe nicht vollständig innerhalb die analytischen Fehler fiele. So verlangt das hydrabietinsaure Calcium z. B. 5,65 p.C. Calcium, das abietinsaure 5,63 p.C. etc.

Gefällt wird die wässrige Lösung des hydrabietinsauren Natriums noch von salpetersaurem Quecksilber(oxydul) weiss, beim Kochen unter Graufärbung. Mit Sublimat bekommt man eine opalisirende Flüssigkeit.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Abietinsäure.

Trockene Abietinsäure und Phosphorchlorid wirken zusammengebracht in wenigen Secunden ohne äussere Wärme auf einander ein.

Eine grössere Quantität von beiden wurde in einer Porcellanschale zusammengerieben, und nachdem sich in Kurzem das Ganze unter Braunfärbung und schwacher Erwärmung verflüssigt hatte, in eine Retorte gebracht.

Erst entwickelt sich von selbst Chlorwasserstoff; bei später eingeleiteter äusserer Erwärmung ging die Gasentwickelung noch längere Zeit gleichförmig fort. Erwärmt man in diesem Stadium nicht sehr vorsichtig, so schäumt die Masse und steigt unfehlbar über. So wie die Gasentwickelung nachlässt, destillirt Phosphoroxychlorid. Darauf muss man die Temperatur bedeutend steigern, und es destillirt dann als dritte Phase der Operation langsam ein dickes Oel von unangenehmen lauchartigem Geruche über.

Diese ölartige Flüssigkeit wurde zur Reinigung in warmem Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt, über Chlorcalcium gestellt und destillirt.

Ein guter Theil destillirte zwischen 295 und 303° über als erste Fraction; darauf stieg das Quecksilber, und obwohl das Thermometer eine Theilung bis 350° hatte, reichte es doch zur Bestimmung der Siedepunkte der folgenden Fractionen nicht aus. Es wurde noch eine Reihe von Fractionen dargestellt, die, bei je höherer Temperatur sie destillirten, desto dickflüssiger waren. Im übrigen waren ihre Eigenschaften einander sehr ähnlich, sie stellten schwach weingelbe sehr klare Flüssigkeiten dar, die nun den lauchartigen Geruch verloren hatten, vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, bei höherer einen stärkeren angenehmen aromatischen Geruch besassen.

Es wurden im Ganzen sieben Fractionen gewonnen. Keine derselben enthielt Chlor. Sie wurden einzeln wiederholt über Chlorcalcium, Kalihydrat, und um Spuren von Sauerstoff, die ihnen hartnäckig anhafteten, wegzubringen, über Natrium rectificirt. So gereinigt gingen sie bis auf den letzten Tropfen unverändert über.

Die Garantie für ihre Reinheit, die ich durch ihre Siedepunkte nicht zu controliren vermochte, weil diese zu hoch lagen, musste ich durch viele und zahlreiche Analysen der einzelnen Fractionen, vor und nach ihrer Rectification, oder durch allenfalls nothwendig gewordenes nochmaliges Destil-

liren zu erreichen suchen. Dadurch bin ich endlich zu folgenden Resultaten gelangt.

Sämmtliche Oele waren Kohlenwasserstoffe. So lange sie noch nicht vollständig durch mehrfache Rectification über Natrium gereinigt waren, wurden sie nach kurzem Stehen ohne ihre Klarheit oder ihre Zusammensetzung merklich zu ändern grün bis blaugrün. Diese Färbung verschwand nicht im Dunkeln, wohl aber, wenn man sie auf 200° erhitzte oder wenn das Oel destillirt wurde.

Diese Kohlenwasserstoffe enthalten noch sämmtlichen Kohlenstoffgehalt der Abietinsäure C_{44}, und den Wasserstoff in dem Maasse um H_2 abnehmend, je höher die Fraction ist!

Bekanntlich steigt der Siedpunkt bei homologen Körpern für ein Plus von CH_2 um ein gewisses; er ändert sich aber auch oft constant für ein Ein- oder Austreten von C oder H_2. Nach Kopp lassen sich die Siedepunkte vieler Substanzen berechnen, wenn man annimmt, dass ein Mehrgehalt von n.C den Siedepunkt erhöhe, ein Mindergehalt von n.C erniedrige, und umgekehrt ein Mehrgehalt von n.H denselben erniedrige, ein Mindergehalt von n.H ihn erhöhe.

Diess zeigt sich nun auch regelmässig bei der ganzen Reihe der hier zu besprechenden Kohlenwasserstoffe, freilich habe ich das Plus des Siedepunktes für $-H_2$ nicht zu eruiren vermocht, was um so interessanter gewesen wäre, als diess ein Beispiel abgegeben hätte, wie sich die Differenzen bei so hohen Molekülen verhalten, ob da ein Austritt von H_2 den Siedepunkt um ebenso viel zu erhöhen im Stande ist, als bei Substanzen von weniger complexer Zusammensetzung. Ich werde mich bemühen, diess gelegentlich nachzutragen.

Man kann sie nicht zum Erstarren bringen. Giebt man sie in eine an ein Glasrohr angeschmolzene Kugel, die in mit Aether getränkte Baumwolle gewickelt ist, und lässt nach wiederholtem Befeuchten der letzteren einen kräftigen Luftstrom darauf wirken, so werden die sämmtlichen Oele fest, so dass man das Gefäss umkehren kann, erstarren aber nicht krystallinisch.

Für sämmtliche Kohlenwasserstoffe schlage ich der Ein-

fachheit halber den Namen *Abietene* vor, und bezeichne die einzelnen mit α-, β-, γ- etc. Abieten.

I. α-Abieten, $C_{44}H_{60}$.

Daraus bestand etwa ein Drittel sämmtlicher Kohlenwasserstoffe, es ist der Theil der zuerst bei etwa 295—303° überging. Weingelbe Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche, wie alle folgenden. In kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter, sehr leicht in Aether oder Aether haltendem Alkohol löslich. Wird aus letzterer Lösung von Wasser ausgefällt. Wenig schwerer als Wasser, macht auf Papier einen Fleck wie ätherisches Oel. Löst Harze, z. B. Colofonium auf und schmeckt harzig-balsamisch.

Es fluorescirt wie alle übrigen. Bei durchgehendem Lichte ist es weingelb, bei auffallendem bläulich; ähnlich bläulichgrün erscheint ein in die Flüssigkeit geleiteter Strahlenkegel. Entwirft man mittelst eines Glasprismas auf einer weissen Wand von Papier auf gewöhnliche Weise ein Spectrum und fährt dann mit der in einem kleinen Glase befindlichen Substanz längst des Spectrums hin, so sieht man, wenn man an das violette Ende des Spectrums gelangt ist, dieses verlängert: der ultraviolette Theil wird ein gutes Stück dem Auge als bläulicher Streifen sichtbar.

Noch schöner ist die Erscheinung, wenn man an der weissen Wand einen schmalen Streifen mit dem Kohlenwasserstoff bestreicht, und nun so das Spectrum darauf fallen lässt, dass ein Theil des letzteren längst der bestrichenen Stelle, ein anderer Theil darüber oder darunter fällt. Es ist dann ersteres Bild viel verlängert, gut um die Hälfte, bis circa zu jener Gruppe der ultravioletten Fraunhofer'schen Linien, die Stokes mit *P* bezeichnet hat.

Demnach sind alle die Erscheinungen am Abieten in derselben Intensität wahrzunehmen, die zuerst Stokes an einer Lösung von schwefelsaurem Chinin so schön demonstrirt hat.

Analyse.

I. 0,2175 Grm. Substanz gaben 0,751 Grm. Kohlensäure und 0,199 Grm. Wasser,

II. 0,2070 Grm. Substanz gaben 0,6833 Grm. Kohlensäure und 0,1915 Grm. Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C_{44}	89,80	89,65	90,02
H_{60}	10,20	10,16	10,27
	100,00		

α-Bromabieten.

Stellt man α-Abieten unter einer Glasglocke mit Brom zusammen, so werden dessen Dämpfe vom Abieten lebhaft absorbirt. Man erhält eine dunkelgrüne Masse, aus der beim Erwärmen im Wasserbade viele Bromwasserstoffnebel entweichen, während die Substanz selbst spröde wird.

Ein besseres Resultat erhält man, wenn man das Abieten in Aether löst und langsam Brom zusetzt, bis die Farbe des letzteren deutlich ist. Man schüttelt dann mit gelöstem kohlensauren Natrium, pipetirt die ätherische Schicht ab und verdampft die goldgelbe Lösung erst an der Luft, dann im Wasserbade.

Dunkelgelbe-bräunlichgelbe syrupdicke Flüssigkeit, die sich mit Alkalien nicht mehr entfärbt und schwach aromatisch dem Sternanis ähnlich rieht. Fluorescirt wie die Muttersubstanz, aber schwächer.

Von verschiedenen Darstellungen gaben:

I. 0,442 Grm. Substanz 0,218 Grm. Bromsilber und 0,035 Grm. Silber.

II. 0,3752 Grm. Substanz 0,1950 Grm. Bromsilber und 0,0075 Grm. Silber.

Diess zeigt, dass es ein Gemenge war von 2fach und 3fach gebromtem Abieten.

In 100 Theilen:

Gefunden. 1.	2.	$C_{44}H_{58}Br_2$ will	$C_{44}H_{57}Br_3$ will
27,20 p.C. Br.	23,61 p.C. Br.	21,45 p.C. Br.	29,09 p.C. Br.

Die eine Bestimmung, die einem Gehalt von 3Br entspricht, zeigt wohl dafür, dass man es mit Substitutionsproducten und nicht Bromüren, die durch Addition entstanden sind, zu thun hat.

II. β-Abieten, $C_{44}H_{58}$.

Scheint sich in sehr kleiner Menge gebildet zu haben. Die Fraction 2 war ein Gemenge von α- und β-Abieten. Ich kann dafür keine genügende Analyse beibringen.

III. γ-Abieten, $C_{44}H_{56}$.

Dieselben Eigenschaften wie α- und β-Abietin, nur etwas dickflüssiger.

Analyse.

1) 0,246 Grm. Substanz gaben 0,814 Grm. Kohlensäure und 0,2105 Grm. Wasser.

2) 0,2413 Grm. Substanz gaben 0,2073 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C_{44}	90,41	90,24	verunglückt.
H_{56}	9,59	9,50	9,55

IV. δ-Abieten, $C_{44}H_{54}$.

Fraction 5 bestand daraus.

Analyse.

0,2000 Grm. Substanz gaben 0,1655 Grm. Wasser und 0,663 Grm. Kohlensäure.

Für 100 Theile:

C_{44}	90,72	90,40
H_{54}	9,28	9,19

Sämmtliche Kohlenwasserstoffe zeigen auch noch Fluorescenz beim Verdünnen. Ich habe mit δ-Abieten einige Versuche darüber gemacht. Wurde ein Tropfen desselben zunächst zur leichteren Lösung mit etwas Aether gemischt, und dann mit viel Alkohol verdünnt, so war die Fluorescenz des hineingeschickten Strahlenkegels nicht nur nicht geringer, sondern viel grösser, er leuchtete dann mit prachtvoll himmelblauer Farbe. Nun wurde der Versuch quantitativ vorgenommen. Ein Tropfen Abieten wurde zunächst auf einen halben Liter mit Alkohol verdünnt; davon 100 C.C. genommen, diese wieder verdünnt u. s. f. Die Erscheinung schien gar nicht mehr abnehmen zu wollen, erst nachdem *eine* Flüssigkeit erreicht war, die einer Verdünnung des

Tropfens Abieten auf 24 Liter Alkohol entsprach, war die Fluorescenz entschieden schwächer.

Sieben Tropfen Abieten wogen 0,2230 Grm., daher ein Tropfen 0,03186 Grm. Vierundzwanzig Liter Alkohol von 0,8050 spec. Gew. sind gleich 19,320 Kilogrm. Daraus ergiebt sich, dass in der noch deutlich fluorescirenden Flüssigkeit $\frac{1}{606086}$ tel enthalten war.

Besonders schön war die Erscheinung, wenn sie in einem verfinsterten Zimmer vorgenommen und das Licht von einem Heliostaten aus auf die Linse von nicht zu kleiner Brennweite geworfen wurde.

Bei Ersetzung des Sonnenlichtes durch das Licht eines brennenden Magnesiumdrahtes, konnte man auch Fluorescenz beobachten, aber sie schien schwächer.

Bei dieser Gelegenheit wollte ich auch sehen, wie weit sich mit dem gewöhnlichen Repräsentanten eines schön fluorescirenden Körpers, dem sauren schwefelsauren Chinin, die Verdünnung treiben lässt.

2 hübsche Krystalle sauren schwefelsauren Chinins, 0,226 Grm. schwer, wurden in destillirtem Wasser gelöst. Die Farbe des erleuchteten Kegels war der des Abietenversuchs sehr ähnlich. Bei einer Verdünnung auf 27 Liter war sie schon sehr schwach, eben noch gut bemerkbar. Da enthielt die Flüssigkeit $\frac{1}{11946}$ tel, also die mehr als 5fache Menge, welche von Abieten zu etwa demselben Grade der Erscheinung nöthig ist.

Setzte man dann zu dieser Lösung des sauren schwefelsauren Chinins noch ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so schien die Fluorescenz von Neuem aufzuleben und man erreichte dann wieder dieselbe Grenze des Abnehmens bei einer Verdünnung auf 432 Liter. Diess entsprach einem Verhältniss von 1 Theil Chininsalz auf fast 2 Millionen Theile Wasser.

In einer schon schwach fluorescirenden Lösung von Abieten konnte durch Säurezusatz keine Verstärkung mehr hervorgebracht werden.

V. ε-Abieten.

Dieser Name bleibt reservirt für den Körper $C_{44}H_{52}$. Er scheint sich in sehr kleiner Menge gebildet zu haben.

VI. ζ-Abieten, $C_{44}H_{50}$.

Die Fraction 6 bestand nach mehrmaliger Reinigung daraus.

Analyse.

0,2252 Grm. Substanz gaben 0,7509 Grm. Kohlensäure und 0,1780 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{44}	91,35	91,12
H_{50}	8,65	8,79

Die Art der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Abietinsäure scheint der Erklärung für den ersten Moment fast Schwierigkeiten bieten zu wollen. Während, wenn kein Chlorid entsteht, bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf eine Säure, Wasserstoff und Sauerstoff gewöhnlich in dem Verhältniss austreten, wie sie Wasser bilden, treten die beiden Elemente hier in einem anderen Verhältniss aus z. B.:

$$C_{44}H_{60} = C_{44}H_{64}O_5 - (H_4 + O_5).$$

Diess wäre nur dann erklärlich, wenn zugleich freies Chlor auftreten würde, die Zersetzung also z. B. nach folgendem Schema abliefe:

$$C_{44}H_{64}O_5 + 5PCl_5 = C_{44}H_{60} + 4HCl + 5POCl_3 + 6Cl,$$

oder für γ-Abieten:

$$C_{44}H_{64}O_5 + 5PCl_5 = C_{44}H_{56} + 8HCl + 5POCl_3 + 2Cl.$$

Um nun ein solches Freiwerden von Chlor, das schon an und für sich unwahrscheinlich war zu prüfen, wurden bei einer neuen Darstellung die sich von Anfang an entwickelnden Gase durch ein System kleiner mit Kalkmilch beschickter Woulf'scher Flaschen geleitet und die Flüssigkeit derselben dann nach dem Eindampfen auf unterchlorigsauren resp. chlorsauren Kalk untersucht; allein beim Uebergiessen dieser Salzmasse mit Schwefelsäure konnte kein *Chlorgeruch* und beim Glühen kein sich entwickelnder

Sauerstoff nachgewiesen werden. Sie bestand blos aus Chlorcalcium und Kalkhydrat.

Es ist demnach nur möglich, eine glatte Erklärung für diese Einwirkung zu bekommen, wenn man annimmt, dass immer auf 2 Moleküle Abietinsäure 10 Moleküle Phosphorchlorid eingewirkt haben.

Gehen wir vom δ-Abieten aus, so finden wir hier ganz einfach:

$$2(C_{44}H_{64}O_5) + 10PCl_5 = 2C_{44}H_{54} + 10POCl_3 + 20HCl.$$

Wir können nun annehmen, dass sich statt $2C_{44}H_{54}$ (d. i. 2 Moleküle δ-Abieten) 2 Moleküle solcher Abietene bilden, von denen das eine um 2H mehr, das andere um 2H weniger enthält, dann sind γ- und ε-Abieten entstanden:

$$2(C_{44}H_{64}O_5) + 10PCl_5 = \underset{\gamma\text{-Abieten.}}{C_{44}H_{52}} + \underset{\varepsilon\text{-Abietin.}}{C_{44}H_{56}} + 10POCl_3 + 20HCl.$$

Ebenso werden zugleich entstehen β- und ζ-Abieten:

$$2(C_{44}H_{64}O_5) + 10PCl_5 = \underset{\zeta\text{-Abieten.}}{C_{44}H_{50}} + \underset{\beta\text{-Abieten.}}{C_{44}H_{58}} + 10POCl_3 + 20HCl \text{ etc.}$$

Damit erklärt sich der ganze Vorgang in genügend einfacher Weise, bei dem auch keine Nebenproducte auftreten, bis auf etwas kohligen Rückstand, der in der Retorte bleibt.

Ueber einige gemeinsame Eigenthümlichkeiten gewisser Harzsäuren.

In dem System, wie es die moderne Chemie anzubauen sich bemüht, und zum Theil schon aufgebaut hat, liegt gar kein Moment, das uns veranlassen könnte, von „Harzsäuren" als einer etwa gemeinsam abgegrenzten Gruppe chemischer Substanzen zu sprechen. Wenn ich diess dennoch thue, geschieht es mehr im Bewusstsein der physiologischen Zusammengehörigkeit der mit diesem Namen bezeichneten Körper.

Dass decidirt gewisse Verschiedenheiten unter ihnen (ich spreche nur von den wenigen besser studirten) herrschen, lässt uns schon das Verhalten derselben zu verdünnten Säuren entnehmen: mehrere von ihnen, Jalappin-, Convolvulin-

säure, die Säure des Turpethharzes spalten sich in Zucker und einen anderen Körper, manifestiren sich also als Glucoside. Sie sind zugleich verhältnissmässig sauerstoffreich; andere z. B. Abietinsäure, Guajakharzsäure spalten sich nicht in dieser Weise.

1) Ich führe nun hier zunächst eine gemeinsame, wie es scheint der Beachtung entgangene Eigenschaft an, weil ich glaube, dass sie für die Deutung phytochemischer Processe gewisser Organismen von Bedeutung sein wird.

Von allen den oben genannten Pflanzensäuren, also namentlich: Jalappin-, Convolvulin-, Turpethinsäure, Abietin- und Guajakharzsäure findet sich *keine als solche in ihrer Mutterdrogue.* Es fehlen allen die Elemente des Wassers, in Folge deren Aufnahme sie erst Säuren darstellen.

Für die Abietinsäure*) habe ich diess speciell nachgewiesen. Das Harz der Coniferen ist ein neutraler Körper (Abietin-Anhydrid) der unter sehr auffallenden Erscheinungen Wasser aufnimmt, sei diess auf der Borke der Bäume aus der feuchten Waldluft, sei es bei der Darstellung der Abietinsäure aus dem Colofonium in Berührung mit dem wasserhaltigen Alkohol. Das Harz wird sofort eine Masse von Krystallen, ein Vorgang, den ich l. c. quantitativ verfolgt habe.

Das Convolvulin, das Harz der Wurzel von *Convolvulus Schiedeanus*, und das Jalappin, der Hauptbestandtheil des Scammoniums, gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit Alkalien) in Säuren: Convolvulin- und Jalappinsäure über. Die Wasseraufnahme macht nach Mayer**), von dem die Untersuchung über diese beiden Substanzen herrührt, $1\frac{1}{2}$ H_2O aus, was aber für die hier zu erörternde Thatsache von keinem Belang ist. Also Convolvulin und Convolvulinsäure, Jalappin und Jalappinsäure verhalten sich ebenfalls wie Anhydrid und Säure.

Dasselbe gilt vom Turpethharz***) aus *Ipomoea Turpethum.* Auch dieses (Turpethin) geht nach ausdrücklicher

---

*) III. Mittheilung.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **88, 121; **95**, 129.

***) Spirgatis, dies. Journ. **92**, 97.

Bemerkung des Verf. unter Wasseraufnahme in eine Säure — Turpethsäure — über.

Für die Guajakharzsäure, welche Hlasiwetz aus dem Guajakharze dargestellt hat, habe ich in der Abhandlung keine ausdrückliche diess bezügliche Bemerkung getroffen, aber die Darstellung, bei der man mit Kalkmilch eine halbe Stunde kocht, scheint diess sehr wahrscheinlich zu machen.

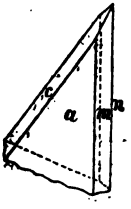
Genau dasselbe habe ich auch vom Santonin (Santonsäure) zu sagen, einer Harzsäure, die in ihrem Verhalten gegen einige Reagentien viel Aehnlichkeit mit der Abietinsäure zeigt.

2) Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf die Säuren in alkoholischer Lösung entstehen keine zusammengesetzten Aether, sondern neue Säuren: Convolvulinol-, Jalappinol-, Turpethol-, Sylvinolsäure. (Letztere aus der Abietinsäure l. c.) Aus Santonin entsteht unter diesen Umständen ebenfalls eine Säure von rother Farbe, die mit Alkalien gelbe Verbindungen giebt. (Nach einer von mir begonnenen und nicht weiter fortgesetzten Untersuchung des Santonins vor mehren Jahren.)

Die Krystallform der Abietinsäure.

Die Abietinsäure krystallisirt sehr leicht aus verschiedenen Medien, namentlich Alkohol, Holzgeist etc. Man bekommt unter allen Umständen Krystalle, die dünne, spitze Blättchen darstellen. Sehr rasch gelingt die Krystallisation wenn man die concentrirte warme alkoholische Lösung der Abietinsäure mit so viel Wasser tropfenweise versetzt, dass eine bleibende Trübung entsteht. In kurzer Zeit erstarrt der grösste Theil zu einer Krystallmasse, worin man zwar oft ziemlich grosse aber doch unvollständig ausgebildete Blättchen bekommt. Die scheinbar besten bekam ich noch als ein Bindfaden mit dem einen Ende in eine concentrirte Lösung der Substanz, mit dem anderen in Wasser gehängt wurde. Von diesen, die übrigens mit den auf vorige Weise dargestellten ganz übereinstimmten, war Herr Prof. v. Lang so gütig, eine Untersuchung vorzunehmen und mir folgendes mitzutheilen:

„Die krystallographischen Verhältnisse dieser Substanz lassen sich nicht vollkommen bestimmen, da die Krystalle derselben nur als Spitzen beobachtet werden, die mit ihrem breiten Ende immer aufgewachsen sind. Diese Spitzen werden gebildet von fünf Flächen, *a*, *m*, *n*, *a'*, *c*, von denen die vier ersten tangential, *c* und *a'* aber einander parallel sind. Die letzteren zwei Flächen herrschen so vor, dass die Krystalle meist sehr dünne Platten sind, beobachtet wurden die Winkel:



$am = 47^0\ 0'$
$an = 131^0\ 30'$
$ac = 69^0\ 0'$
$mc = 104^0\ 0'$ ($104^0\ 35'$ berechnet)
$nc = 133^0\ 30'$,

welche jedoch nicht mit grosser Genauigkeit gemessen werden konnten. Aus denselben scheint hervorzugehen, dass diese Krystalle in das trikliniſche System gehören. Dieselben sind doppeltbrechend, und lassen durch die Flächen *a*, *a'* betrachtet eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes erkennen; die optischen Hauptschnitte der Fläche *a* liegen unsymmetrisch gegen den Umriss dieser Fläche."

Graz, im Juni 1865.

XIV.

Ueber die qualitative Trennung von Arsensäure und arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff.

Von

Dr. med. **J. C. Lehmann** in Kopenhagen.

Alle Mittel, welche wir zur qualitativen Trennung von Arsensäure und arseniger Säure besitzen, leiden daran, dass sie nicht unter allen Verhältnissen anwendbar sind. Das Hauptmittel ist bekanntlich das salpetersaure Silberoxyd, das mit AsO_3 einen gelben Niederschlag und mit AsO_5 einen sehr

charakteristischen rothbraunen Niederschlag giebt. Hat man ein Gemisch von AsO_3 und AsO_5, so giebt die Silberlösung einen ganz gelben Niederschlag, wenn die Menge der AsO_5 nicht 5 p.C. übersteigt; in diesem Falle kann man jedoch noch mit ziemlich grosser Sicherheit die AsO_5 nachweisen, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, die sehr leicht das gelbe arsenigsaure Silberoxyd löst, während das in Essigsäure schwerlösliche arsensaure Silberoxyd zurückbleibt als kleine rothbraune Flocken, die in der Flüssigkeit herumschwimmen. Enthält das Gemisch eine grössere Procentmenge AsO_5, so wird der Niederschlag mit der Silberlösung einen mehr oder weniger röthlichen Schimmer haben, und bei Zusatz von Essigsäure bleibt ein mehr oder weniger reichlicher rothbrauner Niederschlag zurück. Die Silberlösung ist somit in der genannten Beziehung ein sehr wichtiges Reagens, das zuverlässiger ist als jedes andere, aber ihre Anwendbarkeit beschränkt sich auf *neutrale* Lösungen, da beide Silbersalze in Säuren und Alkalien löslich sind. — Eine selbst sehr geringe Menge AsO_3 wird man bei gleichzeitiger Gegenwart von AsO_5 in den meisten Fällen erkennen können dadurch, dass AsO_3 bekanntlich das Kupferoxyd in einer Lösung von Kupfervitriol zu rothem Oxydul reduciren kann, welches ausgefällt wird, eine ziemlich feine Reaction, die indess nur in *alkalischen* Lösungen anwendbar ist, die *keine* der anderen zahlreichen reducirenden Stoffe enthält, und nur wenn das arsenigsaure Salz eine alkalische Basis hat. — AsO_5 kann man bei gleichzeitiger Gegenwart von AsO_3 nachweisen, selbst wenn es sich nur um eine sehr geringe Menge der ersten handelt, durch ein Gemisch von einem löslichen Magnesiasalz, Salmiak und Ammoniak, wodurch basisches arsensaures Magnesia-Ammoniak ausgefällt wird, das man wiederum mit grosser Leichtigkeit von den entsprechenden Salzen der Phosphor- und Weinsäure unterscheidet, wenn man den Niederschlag in wenig Salpetersäure löst und Silberlösung und Ammoniak zusetzt. Es sind jedoch nur *die in Wasser löslichen* Salze der AsO_5, welche diese Reaction geben, da der Niederschlag von Säuren gleich gelöst wird, und die Gegenwart einer zu grossen Menge freien Alkalis in der Lösung eine Ausfällung

von Magnesiahydrat bewirkt, wodurch die Reaction gestört wird.

Aus dieser Darstellung wird hervorgehen, dass die Fälle, in welchen wir ein Mittel zur Trennung der AsO_5 und AsO_3 vermissen, namentlich solche sind, wo beide Säuren in einer *sauren* Lösung enthalten oder mit einer nicht alkalischen Basis verbunden sind. In diesem Falle kann man mit Vortheil das etwas verschiedenartige Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu AsO_3 und AsO_5 benutzen, indem dieser bekanntlich in sauren Lösungen mit AsO_3 einen dunkelgelben Niederschlag giebt, dessen Bildung augenblicklich anfängt, während AsO_5 einen hellgelben Niederschlag hervorbringt, der erst nach einiger Zeit sich zu bilden anfängt, und dessen Bildung viel länger fortdauert wie die des Niederschlags von AsS_3. Hätte man nun eine saure Lösung, die beide Säuren enthält, könnte man also erwarten, einerseits, dass SH gleich einen Niederschlag mit der darin enthaltenen AsO_3 geben würde, während man andererseits längere Zeit hindurch einen Niederschlag erhalten würde, als wenn keine AsO_5 zugegen wäre. Zur ferneren Sicherheit könnte man etwas des erstgebildeten und etwas des zuletztgebildeten Niederschlags für sich aufsammeln, entschwefeln und in Alkalisalze verwandeln, in deren Lösungen die gewöhnlichen Reagentien dann verwendbar wären. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, habe ich folgende Reihe von Untersuchungen angestellt.

Erstens versuchte ich die verschiedenen Zeitgrenzen zu bestimmen für die Ausfällung der AsO_3 und der AsO_5, wenn sie sich *jede für sich* in sauren Lösungen verschiedener Stärke befinden. Ich benutzte hierzu eine durch Kochen bereitete Lösung von AsO_3 in salzsäurehaltigem Wasser und eine Lösung von arsensaurem Natron ($2NaO.HO.AsO_5 + 14$ aq.) in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Die Stärke der letzteren wurde immer nach der Menge der in dem Salze enthaltenen AsO_5 berechnet, um dabei Gleichartigkeit mit den Lösungen der AsO_3 zu erhalten. Bei den Maassangaben ist die zugesetzte Salzsäure mit in die Berechnung gebracht.

Für die *arsenige Säure* wurden folgende Resultate erlangt:

In eine Lösung von:				Die Ausfällung durch SH fängt an:	hört auf:
1,060 Grm.	in 20 C C.	Wasser	(5,3 p.C.)	augenblicklich	nach 25 Min.
0,050 „	„ „	„	($\frac{1}{4}$ p.C.)	ebenso	„ 5 „
0,005 „	„ „	„	($\frac{1}{40}$ p.C.)	nach ein Paar Secunden	„ 3 „
0,001 „	„ „	„	($\frac{1}{200}$ p.C.)	nach $\frac{3}{4}$ Min.	„ 7 „

Für die *Arsensäure:*

In einer Lösung von:				Weissliche Trübung:	Gelbliche Trübung:	Gelbe Flocken:
				nach	nach	nach
4,0 Grm.	in 10 C.C.	Wasser	(40 p.C.)	2 Min.	4 Min.	5 Min.
1,060 „	„ 20 „	„	(5,3 p.C.)	1 „	3 „	5 „
0,300 „	„ 20 „	„	(1,5 p.C.)	5 „	15 „	20 „
0,050 „	„ 20 „	„	($\frac{1}{4}$ p C.)	6 „	13 „	25 „
0,010 „	„ 20 „	„	($\frac{1}{20}$ p.C.)	10 „	—	45 „
0,005 „	„ 20 „	„	($\frac{1}{40}$ p.C.)	$1\frac{1}{2}$ Stden.	—	erst nach
0,001 „	„ 20 „	„	($\frac{1}{200}$ p.C.)	2 „	—	mehreren St.

Die Ausfällung der Arsensäure dauerte in allen Fällen noch, nachdem der Schwefelwasserstoff mehrere (über 3) Stunden durch die Flüssigkeit geleitet war.

Es ergiebt sich hieraus einerseits, dass die sauren Lösungen von AsO_5 selbst bei einer sehr bedeutenden Concentration erst nach einigen Minuten anfangen mit SH eine deutliche gelbliche Trübung zu geben, während andererseits die sauren Lösungen von AsO_3 gewöhnlich augenblicklich anfangen einen Niederschlag zu geben und sehr verdünnte Lösungen doch immer mehr als 2 Minuten früher als die stärkste der angewandten Lösungen von AsO_5. Ebenso geht aus den Tabellen hervor, dass die Ausfällung in der stärksten sauren Lösung von AsO_3, die ich mir auf die genannte Weise verschaffen konnte, weit früher beendigt war als sogar in der allerschwächsten Lösung von AsO_5.

Darauf musste ich untersuchen, inwiefern dieselben Verhältnisse sich geltend machen, wenn die 2 Säuren sich *gleichzeitig* in einer sauren Lösung befinden in verschiedenen Mengen.

Ich nahm zuerst eine Lösung, die gleiche Mengen beider Säuren (0,500 Grm. von jeder in 20 C.C. Wasser) enthielt, und leitete SH durch, der augenblicklich einen Niederschlag gab. Nachdem der SH 5 Minuten durchgeleitet war, wurde der Niederschlag (*a*) abfiltrirt, und durch das Filtrat

darauf wiederum SH 25 Minuten hindurch geleitet, und der dadurch entstandene Niederschlag (*b*) abfiltrirt; endlich wurde noch ein paar Stunden hindurch SH zum Filtrate geleitet und auch dieser Niederschlag (*c*) auf einem Filtrum gesammelt. Schon durch ihre physikalischen Eigenschaften zeigten diese 3 Niederschläge eigenthümliche Verschiedenheiten: Der Niederschlag *a* war es, der die grösste Menge ausmachte; er war ganz dunkelgelb und mehr grossflockig als der Niederschlag *b*, der weniger reichlich und von hellerer Farbe war; der Niederschlag *c* endlich war, wenn auch reichlich doch nicht so stark wie *b*, war feiner und ganz weissgelb. Schon diese Eigenthümlichkeiten liessen vermuthen, dass ihre chemische Zusammensetzung eine solche war, wie sie sein musste, wenn die durch die erste Versuchsreihe gewonnenen Erfahrungen durch diese zweite Versuchsreihe bestätigt werden sollten. Die Gewissheit wurde nun aufs Vollständigste durch die folgende Analyse der verschiedenen Niederschläge erreicht. Nachdem diese ausgewaschen waren, wurde jeder für sich in schwacher Kalilauge gelöst und mit Wismuthoxydhydrat entschwefelt. In den auf diese Weise erhaltenen Lösungen wurden nun die gewöhnlichen Reagentien angewandt, indem ich die Vorsicht brauchte, für die nöthigen Neutralisationen Essigsäure zu benutzen, um die oxydirende Einwirkung der für gewöhnlich benutzten Salpetersäure zu vermeiden. Es zeigte sich dann, dass die Lösung des Niederschlags *a* aus AsO_3 und einer geringen Menge AsO_5 bestand, die Lösung des Niederschlags *b* eine grössere Menge sowohl AsO_3 wie AsO_5 enthielt, wogegen die Lösung des Niederschlags *c* nur AsO_5 enthielt.

Eine zweite Lösung, die 0,93 Grm. AsO_3 und 0,01 Grm. AsO_5 in 20 C.C. salzsäurehaltigem Wasser enthielt, wurde darauf auf dieselbe Weise behandelt und gab ebenso augenblicklich einen Niederschlag. Die Lösung des Niederschlags *a* bestand jetzt allein aus AsO_3, die Lösung des Niederschlags *b* enthielt eine reichliche Menge AsO_3 und eine deutliche Spur von AsO_5, die Lösung des Niederschlags *c* dessen Menge nur sehr unbedeutend war, enthielt nur AsO_3.

Die Niederschläge zeigten ganz dieselben Verschiedenheiten wie im vorigen Falle.

Endlich nahm ich eine dritte Lösung, die 1,50 Grm. AsO_5 mit 0,01 Grm. AsO_3 (in 20 C.C.) enthielt, und die auf dieselbe Weise wie die zwei anderen behandelt wurde, mit der Ausnahme, dass der erste Niederschlag nur während 3 Min. und der zweite während 15 Min. aufgesammelt wurden; es bildete sich augenblicklich ein Niederschlag. Der Niederschlag *a* war nur in sehr geringer Menge zugegen, die beiden anderen sehr reichlich. Der früher beobachtete Farbenunterschied war auch hier deutlich. Die Lösung von *a* enthielt AsO_3, vielleicht mit einer sehr schwachen Spur von AsO_5, die Lösung von *b* viel AsO_5 mit einer Spur von AsO_3 und die Lösung von *c* endlich nur AsO_5.

In allen Fällen zeigte es sich somit, dass in einer gemischten Lösung von AsO_3 und AsO_5 die AsO_3 gleich anfing Niederschlag mit SH zu geben und während der ersten Zeit allein ausgefällt wurde, während die AsO_5 erst später anfing Niederschlag zu geben und anfangs in Verbindung mit der zurückgebliebenen AsO_3, später dagegen allein ausgefällt wurde. Dieses Verhalten zeigte sich in allen Versuchen selbst bei den grössten quantitativen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Lösungen, und zwar so constant, dass man dadurch berechtigt wird, folgende Schlüsse zu ziehen, geltend für Lösungen, deren Concentration sich innerhalb der genannten Grenzen hält, etwas das man ja immer selbst beherrschen kann:

1) *Wenn eine saure Arseniklösung gleich einen Niederschlag mit SH giebt, wenn die Zuleitung anfängt, oder jedenfalls vor dem Zeitpunkte, bei welchem die AsO_5 anfängt Niederschlag zu geben, also in den ersten 2—3 Minuten, und wenn dieser Niederschlag eine dunkelgelbe Färbung hat, dann enthält die Lösung AsO_3, im entgegengesetzten Falle nicht.*

2) *Wenn das Filtrat von diesem Niederschlage ferner noch Niederschlag giebt nach dem Zeitpunkte, zu welchem alle AsO_3 ausgefällt sein muss, und dieser Niederschlag eine hellere gelbe Färbung hat, wie der erste und feiner ist, dann enthält die Lösung zugleich AsO_5.*

Wie lange man die Zuleitung von SH fortsetzen soll,

um sicher zu sein dass alle AsO_3 ausgefällt ist, muss natürlicherweise von der Concentration der Lösung abhängen, und kann, wenn diese nur bekannt ist, in jedem Falle annäherungsweise bestimmt werden nach den oben gegebenen Tabellen. Um der Sicherheit willen würde man wohl am besten thun, wenn man nicht stärkere Lösungen als solche von 5 p.C. nimmt und die Zuleitung von SH eine halbe Stunde fortsetzt, darauf filtrirt und wiederum SH zuleitet; erhält man dann im Filtrat wieder einen Niederschlag, so wird man sagen können, dass AsO_5 zugegen war; erhält man keinen Niederschlag, so kann keine AsO_5 in der Lösung sich befunden haben, da dieses Oxyd mehrere Stunden hindurch mit SH Niederschlag giebt. Fernere Sicherheit wird man, wie früher angedeutet, erlangen können, wenn man etwas von der zuerst ausgefällten und etwas von der zuletzt ausgefällten Schwefelverbindung in eine Form überführt, in welcher die gewöhnlichen Reagentien auf die 2 Säuren anwendbar sind.

XV.

Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge.

Von

Dr. **Graeger.**

Es ist sehr leicht, die kohlensauren Alkalien schwefelsäurefrei zu erhalten, schwierig dagegen salzsäurefrei. Hat man es daher mit einem kohlensauren Alkali zu thun, welches soweit rein ist, dass es nur noch kleine Mengen von Chlor enthält (was sich dadurch erreichen lässt, dass man zuvor die zweifach-kohlensauren Verbindungen der beiden Alkalien sich bereitet hat) so setzt man der Auflösung desselben eine entsprechende Menge kohlensaures Silberoxyd zu, erwärmt damit, filtrirt und macht das Filtrat alsdann auf die gewöhnliche Weise durch gebrannten Marmor ätzend. Da man die Lauge nicht durch Papier filtriren

kann, ohne dass sie nicht eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe annähme, so bediene ich mich schon seit längerer Zeit eines Filters, welches aus Marmor besteht und in folgender Weise hergerichtet wird. In die Oeffnung eines Glastrichters lege ich zunächst einige Stückchen groben Marmors und auf diese feineres Pulver desselben Materials und spüle so lange mit destillirtem Wasser ab, bis dieses alles Feinere fortgenommen hat und klar abfliesst. Hierauf giesst man die Lauge in den Trichter, zuletzt den kohlensauren Kalk; man hält während der Arbeit den Trichter gutbedeckt, die Filtration geht ungemein rasch von Statten und man erhält eine vollkommen wasserhelle und farblose Lauge. Der Rückstand im Trichter lässt sich mit aller Bequemlichkeit vollständig auswaschen und man hat nicht den kleinsten Verlust. Dass das Aetzkali dem Marmor Kohlensäure entziehe, hat man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu fürchten. Beiläufig sei noch bemerkt, dass die gelbliche Färbung, die eine in einem eisernen Kessel eingekochte Lauge zeigt, gewöhnlich und hauptsächlich von suspendirtem Eisenoxydhydrate herrüht, die man wegnimmt, wenn man die alsdann freilich nicht zu starke Lauge durch gepulverten Marmor filtrirt.

XVI.

Darstellung von übermangansaurem Kali.

Von

Dr **Graeger.**

Zur Darstellung dieses, für die Maassanalyse so wichtigen und unentbehrlichen Präparats besitzen wir verschiedene Vorschriften, unter welchen die von Wöhler angegebene und nach Gregory abgeänderte die beste ist; das von Böttger empfohlene Verfahren ist im Allgemeinen dasselbe, nur dass er die Lösung der Schmelze, bevor er sie zur Krystallisation eindampft, mit einem Strom von Kohlensäuregas behandelt, um das freie Kali in zwei-

fach-kohlensaures Salz zu verwandeln, welches nicht zersetzend auf die entstandene Uebermangansäure einwirkt. Bei allen diesen Vorschriften bedient man sich des Braunsteins, eines Materials, welches in seiner Zusammensetzung den grössten Schwankungen unterliegt. Hieraus ergiebt sich, dass auch jene Vorschriften nur relativ die richtigen Mengenverhältnisse der dabei in Anwendung kommenden Körper ausdrücken. Denn es dürfte nur selten gelingen, sich absolut reinen Pyrolusit zu verschaffen, wie andererseits es auch schwierig ist denselben zu einem unfühlbaren Pulver zu zerreiben. Diesen beiden Umständen ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Resultate bei der Bereitung des Chamäleons so sehr verschieden ausfallen. Ich habe daher bei der Darstellung des übermangansauren Kalis schon längst den Braunstein ausgeschlossen und bediene mich statt seiner des sogenannten rothen Manganoxyds (Mn_2O_3) wie man es durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhält. Diese Verbindung gewinnt man gleichsam als Nebenproduct bei der Chlorbereitung; man neutralisirt die in der Regel sehr saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, von welchem man so viel zusetzt, dass die Flüssigkeit farblos geworden, d. h. bis auch alles Eisen gefällt ist; es kommt natürlich hierbei nicht darauf an, ob man auch eine kleine Menge Mangan fälle; man filtrirt, wäscht aus und schlägt durch kohlensaures Natron das Mangan nieder. Hat man vorher die Flüssigkeit gehörig verdünnt, und wieder stark angesäuert, so fällt fast reines kohlensaures Manganoxydul, fast ohne allen Kalk und Bittererde nieder.

Man lässt absitzen, giesst das Klare ab, und bringt den Niederschlag aufs Filter, wo man ihn vollständig auswäscht, trocknet und verwandelt ihn schliesslich durch Glühen in Mn_2O_3. Diess ist das Material zur Darstellung von übermansaurem Kali; es ist von stets gleicher Zusammensetzung und befindet sich im Zustande feinster Zertheilung. Nach seiner, von reinem Pyrolusit (MnO_2) abweichenden Zusammensetzung, ändern sich auch die Verhältnisse der Wöhler'schen Vorschrift. Beim Zusammenschmelzen von

Braunstein, kohlensaurem Kali, und Aetzkali bildet sich hauptsächlich Mangansäure (MnO_3)

$$2(Mn_2O_3) + KO, ClO_5 + 4KO = 4(KO, MnO_3) + KCl$$

und hiernach richten sich die Verhältnisse. 1 Aeq. Mn_2O_3 gibt 2 Aeq. MnO_3, indem 1 Aeq. Mn_2O_3 noch 3 Aeq. Sauerstoff aufnimmt; diesen Sauerstoff hat das chlorsaure Kali zu liefern. Da es beim Glühen 6 Aeq. Sauerstoff ausgiebt, so kommt auf 1 Aeq. Mn_2O_3 ½ Aeq. desselben; die entstehenden 2 Aeq. MnO_3 erfordern 2 Aeq. Kali oder Kalihydrat. Die Vorschrift würde daher, indem man die Aequivalente verdoppelt, sein:

$2(Mn_2O_3) = 158{,}28$	in genäherten Zahlen:	130 Thle.
$KO, ClO_5 = 122{,}57$		100 „
$4(KO, HO) = 224{,}46$		184 „

Statt des Kalihydrats wendet man bequemer eine frisch bereitete Aetzkalilauge an, deren Gehalt man alkalimetrisch bestimmt hat; im übrigen verfährt man in bekannter Weise; man kocht die Lauge mit dem chlorsauren Kali rasch ein, während man das Manganoxyd, ein zartes schwarzbraunes Pulver, innig beimengt, bringt auf dem Feuer (Spirituslampe) zur Trockne, schmilzt und erhält das Ganze etwa eine Viertelstunde in schwachem Rothglühen. Nach dem Erkalten übergiesst man die Schmelze mit dem nöthigen Wasser bis zur Lösung, durch welche man alsdann anhaltend einen Strom von Kohlensäure leitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier einen rein rothen Fleck giebt. Man filtrirt durch gepulverten Marmor, der sich in einem Glastrichter befindet, wäscht aus und dampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Krystallisation ab.

Vom wesentlichsten Einfluss auf die Ausbeute an übermangansaurem Kali ist es bei jeder Darstellungsweise, dass das angewendete Kalihydrat, möglichst kohlensäurefrei sei.

XVII.

Beiträge zur analytischen Chemie*).

Von

Franz Stolba in Prag.

I. Zur Scheidung der Magnesia von Kali und Natron.

Die guten Resultate, welche ich bei der Scheidung des Kali und Natron von mehreren anderen Oxyden, Thonerde, Lithion u. s. w. mittelst Anwendung der Kieselflusssäure erhalten hatte, wurden Veranlassung zu Untersuchungen, in wiefern sich diese Methode auch zur Scheidung von der Magnesia anwenden lasse. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen verschiedener Alkalisalze mit den reinen Lösungen von schwefelsaurer und salpetersaurer Magnesia und von Chlormagnesium, als denjenigen zusammengebracht mit denen man am meisten zu thun hat. Der Gehalt dieser Lösungen an Magnesiasalz war genau bekannt. Zu den Auflösungen wurde eine genügende Menge Kieselflusssäure, und hierauf hochgradiger Weingeist zugefügt, wonach mittelst eines Glasstäbchens Alles umgerührt und dem ruhigen Absetzen überlassen wurde. Sobald sich das Kieselfluormetall vollständig abgesetzt hatte, wurde es auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist ausgewaschen. Die auf diese Weise angestellten Versuche ergaben bezüglich der Scheidung der *Magnesia* von *Kali* Folgendes: In Folge der Unlöslichkeit des Kieselfluorkaliums in weingeistiger Flüssigkeit lassen sich in den genannten Magnesiasalzlösungen schon kleine Quantitäten von Kali mit Genauigkeit bestimmen. Will man das Kali in der Form von Kieselfluorkalium aus der Auflösung von *schwefelsaurer Magnesia* herausfällen, so muss berücksichtigt werden, dass die schwefelsaure Magnesia sich bei einem gewissen Alkoholgehalte der Flüssigkeit auszuscheiden beginnt; es muss demnach der Weingeist in kleinen Antheilen und unter stetem Umrühren nur so lange zugesetzt werden, als noch keine derartige

*) Vorgetragen in einer Sitzung der Königl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag.

Erscheinung eintritt. — Bei dem Chlormagnesium und der salpetersauren Magnesia ist man in Folge ihrer Löslichkeit in starkem Weingeiste an solche Vorsichtsmaassregeln nicht gebunden und kann sogleich das gleiche Volum, oder auch mehr, an hochgradigem Weingeist zusetzen. Das gesammelte und ausgesüsste Kieselfluorkalium wird nach der bereits beschriebenen Art durch Titriren mit Normalkalilauge bestimmt. Von den zahlreichen in dieser Art angestellten Versuchen will ich hier nur zwei erwähnen, wo bei Anwendung von je 1 Grm. krystallisirten reinen Bittersalzes und von 0,005 und 0,010 Grm. salpetersauren Kalis je 0,0049 und 0,0098 Grm. zurückerhalten wurden. Handelt es sich darum, dass auch die Menge der Magnesia bestimmt werde, so ist es am einfachsten, aus dem weingeistigen Filtrate wieder die Kieselflusssäure zu entfernen. Diess geschieht durch Zusatz einer genügenden Menge von weingeistiger Lösung des essigsauren Kalis. Man lässt das ausgeschiedene Kieselfluorkalium gut absetzen, sammelt es am Filter und wäscht es mit einer Mischung gleicher Raumtheile starken Weingeistes und Wasser aus. Das weingeistige Filtrat wird mit einer Auflösung von Salmiak, phosphorsaurem Ammoniak oder Natron und Aetzammoniak versetzt, um die phosphorsaure Ammonmagnesia auszuscheiden. Die am Filter gesammelte wird mit Ammoniak ausgesüsst, überhaupt wie gewöhnlich verfahren. Die angestellten Probeanalysen ergaben ganz befriedigende Resultate.

Ist man jedoch nicht genöthigt, die Menge der Magnesia in derselben Probe, in welcher das Kali bestimmt wurde, zu ermitteln, so wird die Analyse noch viel einfacher und rascher ausführbar, da man in einem bestimmten Antheile das Kali und in einem zweiten die Magnesia gleichzeitig bestimmen kann. Alsdann lässt sich nach keinem anderen Verfahren eine derartige Analyse ebenso rasch und genau ausführen. Handelt es sich um die Scheidung des Natrons von der Magnesia, so ist es viel weniger gleichgiltig, mit was für einem Magnesiasalze man es zu thun hat. Ist nämlich wenig Natronsalz zugegen, etwa 0,005 Grm., und es soll die Menge des Natrons in einer Auflösung der schwefel-

sauren Magnesia bestimmt werden, so erhält man in Folge der grösseren Löslichkeit des Kieselfluornatriums und weil die Flüssigkeit nur bis zu einem gewissen Grade mit Weingeist versetzt werden kann, ohne Bittersalz auszuscheiden, ein fehlerhaftes Resultat, indem man durch die Analyse etwa nur die Hälfte des vorhandenen Natronsalzes findet. In diesem besonderen Falle ist demnach dieses Verfahren nicht zu empfehlen. Ist jedoch mehr Natronsalz zugegen, so erhält man eben so befriedigende Resultate, wie bei Anwendung der gewöhnlich gebrauchten Methoden. Es lässt sich von diesem Verfahren zur Analyse eines mit Glaubersalz verfälschten Bittersalzes vortheilhaft Gebrauch machen.

Ist das Natron in einer Auflösung von Chlormagnesium oder von salpetersaurer Magnesia zu bestimmen, so ist es gut, die Flüssigkeit mit dem doppelten Volum hochgradigen Weingeistes zu vermischen. Man wartet mit der Filtration so lange, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. Filtrirt man früher, so setzt sich aus dem Filtrate häufig etwas Kieselfluornatrium ab, wodurch man genöthigt wird, die Filtration zu wiederholen. Die angestellten Probeanalysen ergaben ganz befriedigende Resultate. — Hat man gleichzeitig Kali und Natron von der Magnesia zu scheiden, so müssen die gemeinschaftlich gefällten Kieselfluormetalle nach dem Trocknen entweder in Chloride oder Sulfate übergeführt werden.

Sollen sie in Chloride überführt werden, so löst man sie mit möglichster Vermeidung jeglichen Verlustes vom Filter los, mengt sie innig mit Salmiakpulver und erhitzt in einem Platintigel vorsichtig so lange, als sich noch Dämpfe bilden. Das Filter wird mit etwas Salmiakpulver bestreut und bei möglichst niederer Temperatur verascht. Sowohl diese Asche als auch der Inhalt des Platintiegels werden mit Wasser ausgelaugt, wonach man die Chloride rein in Lösung erhält und nun in gewöhnlicher Art weiter bestimmen kann.

Sollten die Magnesiasalze freie Säure oder Ammoniaksalze enthalten, so müssen dieselben bei Anwendung der erwähnten Scheidungsmethode durch Glühen vorher beseitigt werden, da sie sonst Verluste bedingen.

II. Zur maassanalytischen Bestimmung der Kieselerde.

Die Nothwendigkeit, eine grössere Anzahl Proben von Wasserglas möglichst rasch zu analysiren, führten zu nachstehenden Versuchen einer quantitativen Bestimmung der Kieselerde durch Maassanalyse in ihrer Verbindung mit Kali oder Natron. Die Grundlage des Verfahrens beruht auf der möglichen Umwandlung der Kieselerde in Kieselflusssäure, respective in Kieselfluorkalium, welche letztere Verbindung, wie bekannt, durch Maassanalyse bestimmt werden kann. Gelingt es nun, die Kieselerde in der zu analysirenden Verbindung gänzlich in Kieselfluorkalium überzuführen und dasselbe ohne Verlust zu sammeln, so ist mit der genauen Bestimmung des Kieselfluorkaliums auch die Kieselerde genau bestimmt, da eine bestimmte Menge Kieselerde einer bestimmten Menge Kieselfluorkalium entspricht.

Berücksichtigt man, dass die Kieselerde (SiO_2) für je 1 Aequivalent wieder 1 Aeq. ($KFl, SiFl_2$) liefert, berücksichtigt man ferner, dass das ($KFl, SiFl_2$) zu seiner Zerlegung 2 Aeq. Kali fordert, so ergiebt sich sogleich, dass ($Si = 14$ gesetzt), je 1 C.C. der zur Titrirung des schliesslich erhaltenen Kieselfluorkaliums erforderlichen Normalkalilauge 0,015 Grm. Kieselerde entsprechen müsse. Es handelte sich nun hauptsächlich darum, auf welche Art man die Kieselerde am besten in Kieselfluorkalium umwandeln könne. Nach vielen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Die gewogene zu analysirende Wasserglaslösung wird mit etwa dem 10fachen Volum Wasser verdünnt, einige Tropfen Lakmustinctur zugesetzt und nun Essigsäure zugefügt bis zum Eintritte einer deutlich sauren Reaction. Durch die Essigsäure wird die Kieselerde in Freiheit versetzt und bleibt in der verdünnten sauren Flüssigkeit aufgelöst. Zu dieser Lösung wird nun eine *hinreichende* Menge einer *bereit gehaltenen sauren Fluorkaliumlösung* gebracht, welche mindestens 8 Mal so viel Fluorkalium enthält, als man Kieselerde zu vermuthen Grund hat.

Man bereitet diese Fluorkaliumlösung, indem man ein

bekanntes Gewicht Fluorkalium in etwa der zehnfachen Menge Wasser auflöst, etwas Lakmustinctur und so viel Essigsäure zufügt, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Man fügt nun ein gleiches Volum Weingeist zu, wodurch sich nach einiger Zeit etwas Kieselfluorkalium in Folge des gewöhnlichen Gehaltes des Fluorkaliums an Kieselerde absetzt, worauf man durch ein schwedisches Filter filtrirt. Es ist nothwendig, den Gehalt dieser Flüssigkeit an Fluorkalium annähernd zu wissen, damit man bei dem Versuche die hinreichende Menge anwenden möge, denn ein Ueberschuss davon schadet nicht, während man bei zu wenig, falsche Resultate erhält. Diese Fluorkaliumlösung kann nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden, indem sie das Glas anätzt und dünne Glasblättchen ablöst.

Wahrscheinlich würden sich Gefässe von Guttapercha zur Aufbewahrung eignen; ich pflege jedoch auch von solchen keinen Gebrauch zu machen, sondern von Glasflaschen die innen mit einer Rinde von *Paraffin* gut überzogen sind. Die Flasche wird sorgfältig getrocknet, erwärmt und etwas heisses Paraffin eingegossen, umgeschwenkt und ausgegossen, wonach es in der Flasche einen gut haftenden Ueberzug zurücklässt. Dieser haftet noch besser, wenn das Glas vorher mittelst gasförmiger Flusssäure rauh gemacht wird.

Es ist zweckmässig, auch das Becherglas, worin man die Kieselerde als Kieselfluorkalium fällt, innen mit Paraffin ebenfalls zu überziehen, weil es sonst bei längerem Stehen leicht angefressen wird und alsdann kein sicheres Resultat liefert, indem auch etwas Kieselfluorkalium auf Kosten der Kieselerde des Glases entstehen kann.

Man lässt es nun so lange stehen, bis sich das Kieselfluorkalium aus der Lösung, welcher man das gleiche Volum hochgradigen Weingeistes zugefügt hat, vollständig abgesetzt hat, was um so leichter wahrzunehmen ist, da es sich in Form einer vom gerötheten Lakmusfarbstoffe roth gefärbten Schicht ziemlich schnell niederschlägt. Das Absetzen kann noch beschleunigt werden, wenn man das Gefäss in kaltes Wasser einsetzt.

Man filtrirt hiernach das Kieselfluorkalium ab, sammelt

es auf einem Filter, wäscht das Gefäss, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, sowohl, als auch das Filter mit einem Gemisch gleicher Volumina Weingeist und Wasser so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Es ist räthlich, das benutzte Filter vorher mit der Fluorkaliumlösung zu benetzen, mit Essigsäure anzusäuern und nach einiger Einwirkung mit heissem Wasser auszusüssen, da sonst ein Theil der Kieselerde des Filters in Kieselfluor übergeführt werden könnte. Sowohl der Trichter, mittelst dessen man filtrirt, als auch das Gefäss, worin man das Filtrat auffängt, müssen mit Paraffin überzogen sein.

Das gesammelte Kieselfluorkalium wird nach der bereits bekannten Art mit Normalkalilauge austitrirt.

Die angestellten Probeanalysen ergaben mir sowohl unter sich, als auch mit dem gewichtsanalytischen Resultate eine gute Uebereinstimmung. Als z. B. je 10 C.C. einer Lösung von Normalwasserglas, welche nach gewichtsanalytischen Versuchen 0,108 Grm. SiO_2 enthielten, in drei Versuchen in gleicher Art untersucht wurden, gebrauchte ich je 7,14 C.C., 7,18 C.C., 7,23 C.C. Normalkali entsprechend

$$\left.\begin{matrix}0{,}1071\\0{,}1077\\0{,}1084\end{matrix}\right\}\text{Grm. } SiO_2\text{, anstatt 0,108 Grm.}$$

Bei einer anderen Versuchsreihe forderten 10 C.C. Wasserglaslösung, worin 0,114 Grm. Kieselerde enthalten waren, 7,65 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,11475 Grm. Kieselerde. Als 10 C.C. dieses Wasserglases in einem Kolben durch Wasserzusatz auf 100 C.C. ergänzt wurden, verlangte das ausgeschiedene Kieselfluorkalium 0,8 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,0120 Grm. Kieselerde, als 10 C.C. dieser analysirt wurden, welche 0,0114 Grm. Kieselerde enthielten. Viele andere Versuche mit wechselnden Mengen von Kieselerde ergaben ähnliche günstige Resultate. — Das beschriebene Verfahren wäre einer noch grösseren Anwendung fähig, wenn es nicht nothwendig wäre die Flüssigkeit mit Weingeist zu versetzen, welcher viele Verbindungen fällt. Eine neue Versuchsreihe, in welcher anstatt des Weingeistes gewisse Alkalisalzlösungen verwendet wurden, in denen das Kieselfluorkalium ungemein schwer

löslich ist, gab ziemlich günstige Resultate; es sind jedoch die Versuche noch nicht so weit abgeschlossen, um darüber berichten zu können.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass das oben beschriebene Verfahren der quantitativen Bestimmung der Kieselerde natürlich auch dazu diennen könne, dieselbe qualitativ nachzuweisen, wo man in ganz gleicher Art verfährt. Nur muss man ein reines, nicht mit Paraffin überzogenes Glasgefäss nehmen, um das Kieselfluorkalium leichter sehen zu können. Sollte der Absatz von Kieselfluorkalium nicht deutlich genug wahrnehmbar sein, so braucht man nur mittelst eines Glasstäbchens die Flüssigkeit umzurühren, wodurch die Theilchen vom Boden gehoben und so deutlich sichtbar werden. Es gelang mir in dieser Art schon kleine Quantitäten Kieselerde nachzuweisen. Da sich, wie erwähnt, das Kieselfluorkalium rasch absetzt, so hat man hierbei einen nachtheiligen Einfluss des Glasgefässes um so weniger zu befürchten, da man in reinen Glasgefäsen selbst quantitative Bestimmungen ausführen kann, wenn die Flüssigkeit gleich nach dem Absetzen filtrirt wird.

XVIII.

Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalle.

Von

Franz Stolba in Prag.

(Aus: Lotos, Zeitschr. f. Naturwissensch. Decbr. 1863. Vom Verf. mitgetheilt.)

Schon im Jahre 1862 habe ich in Dingler's polyt. Journ. (vergl. a. d. Journ. **89**, 122) ein einfaches Verfahren beschrieben, das Blei schön krystallisirt zu erhalten. Seit jener Zeit habe ich mich desselben Verfahrens bedient, um auch einige andere Metalle, namentlich Zinn, Zink und Wismuth, in *gleicher* Art zu krystallisiren, und hierbei zum Theil neue

Beobachtungen gemacht. Zunächst soll nun das befolgte Verfahren angegeben und hernach bei den einzelnen Metallen das erhaltene Resultat besprochen werden.

Zum Krystallisiren der leicht schmelzbaren Metalle: Blei, Zinn, Wismuth u. dgl. bediene ich mich der gewöhnlichen viereckigen Pappkästchen, wie sie zum Aufbewahren der Mineralien verwendet werden. Vor dem Gebrauche werden dieselben mit starkem Papier, etwa Umschlag- oder Zeichenpapier, ausgekleidet, um eine noch langsamere Abkühlung des eingegossenen Metalls zu bewirken, wobei auch das Pappkästchen so geschützt wird, dass man es zu demselben Zweck wiederholt gebrauchen kann.

Das zu krystallisirende Metall wird in einer Quantität von etwa 3—8 Loth in einem hessischen Tiegel, am bequemsten über einer Gaslampe, geschmolzen und zwar mit der Vorsicht, dass es nicht unnöthiger Weise überhitzt werde. Das geschmolzene Metall wird nun mittelst eines Holzstäbchens umgerührt, wodurch etwaige mechanische Verunreinigungen an die Oberfläche gerissen werden, und die gebildete Oxydschicht wird bei Seite geschoben. Sollte das geschmolzene Metall zu heiss sein, was man daran erkennt, dass das Holzstäbchen in demselben unter Zischen Gase und Dämpfe entwickelt und verkohlt wird, so muss man es so weit abkühlen lassen, bis letzteres nicht mehr stattfindet. Nun wird das Metall auf das Pappkästchen mit der Vorsicht ausgegossen, dass die zähe Oxydschicht zurück bleibe. Man lässt es nun so lange ruhig liegen, bis man das Metall entweder an der Peripherie oder auch an der Oberfläche theilweise erstarrt findet, was man mittelst eines Holzstäbchens prüfen kann. Nun wird das Kästchen geneigt und der noch flüssige Theil des Metalls von den gebildeten Krystallen abfliessen gelassen. Statt auf die Fläche kann man das Metall auch in eine Ecke des Kästchens fliessen lassen, nach theilweisem Erstarren den noch flüssigen Antheil in der zweiten Ecke krystallisiren lassen u. s. w. — Sollten die gebildeten Krystalle nicht befriedigen, so braucht man nur die noch heisse Masse in den Tiegel wieder zurückzubringen, wobei sie rasch schmilzt, und wiederholt den oben angegebenen Vorgang. Auch hier lehrt die Ex-

fahrung nach dem erzielten Erfolge das einzuschlagende Verfahren und die Nebenumstände besser kennen, als diess jede Beschreibung vermöchte.

Auch schwerer schmelzbare Metalle, wie Zink und Antimon, können nach diesem Verfahren in den Pappkästchen in kleineren Quantitäten krystallisirt werden; allein man wird von den entweichenden Brenzproducten in hohem Grade belästigt und das Kästchen brennt leicht durch. In diesem Falle wendet man in ganz gleicher Art vorher ausgeglühte und etwas abgekühlte Schalen von Thon oder Ipser Schmelztiegelmasse an, deren man sich auch bedient, um grosse Quantitäten der leicht schmelzbaren Metalle krystallisirt zu erhalten.

Die Versuche und deren Erfolge:

1. *Beim Blei.* Das reine Blei gehört zu den krystallisirbarsten Metallen, die es nur giebt. Selbst das anscheinend durchaus nicht krystallisirte Metall zeigt seine krystallinische Structur, wenn man es vorsichtig erhitzt. Noch ziemlich weit vom Schmelzpunkt zeigt es sich nun brüchig und der Bruch ist krystallinisch körnig. Man findet das Blei im Handel in seinen besseren Sorten im Zustande grosser Reinheit, auch macht die Darstellung des chemisch reinen Metalls aus dem essig- oder schwefelsauren Bleioxyde keine Schwierigkeit. Das chemisch reine Blei und das reinere Weichblei zeigen bezüglich der Krystallisation keinen Unterschied. Krystallisirt man das Blei nach dem beschriebenen Verfahren, so richtet sich der Erfolg danach, wie weit man das Metall erstarren lässt. Wartet man ab, bis der Rand eben erstarrt ist und giesst nun den flüssigen Antheil rasch ab, so findet man gewöhnlich in dem krystallisirten Metall zahlreiche Zwischenräume und sieht zahlreiche Oktaëder, die mit den Ecken und Kanten zusammenhängen. Diese Oktaëder zeigen eine drusige Oberfläche, da sie selbst wieder aus kleineren Oktaëdern zusammengesetzt zu sein scheinen; ihre Kantenlänge erreicht oft 2 Linien. Lässt man jedoch auch einen Theil der Oberfläche des flüssigen Bleies erstarren und giesst nun ab, so erhält man interes*sante gestrickte* Gestalten, so eigenthümlich, wie sie bei

keinem anderen Metalle vorkommen. Alle diese gestrickten Gestalten bestehen aus zahllosen kleinen Oktaëdern, die sich gesetzmässig gruppiren. Bezüglich der krystallographischen Deutung muss ich auf competente Krystallographen verweisen, und diess um so mehr, da hierbei das Krystallsystem in Betracht kommt. Nun wird aber gewöhnlich angenommen, das Blei krystallisire tesseral, was durch keine Messungen bewiesen wird und sich nur auf die Beobachtung scheinbarer Regular-Oktaëder am Blei gründet. Das Blei könnte aber aber ebenso gut quadratisch krystalliren, und haben selbst die Messungen des Herrn Zenger, Prof. der Physik am Prager Polytechnikum, nach seiner neuen Methode bei dem Mangel gut ausgebildeter messbarer Krystalle zu keinem entscheidenden Resultate geführt. — Ich muss nur noch bemerken, dass ich, aber auch nur ein Mal, ein vollkommen ausgebildetes scheinbar reguläres Bleioktaëder erhielt. Dieses Unicum fiel beim Auseinanderbrechen einer 1 Pfd. betragenden, in einer Graphitschale krystallisirten Bleimasse heraus. Das vorliegende Oktaëder zeigt 1½ Linien Kantenlänge, die Oberfläche ist fein drusig. Vielleicht werden die Messungen an diesem Krystalle zu entscheidenden Resultaten führen.

2. *Beim Zinn.* Das reinste im Handel hier vorkommende Zinn ist das Bankazinn. Zahlreiche Versuche dasselbe zu krystallisiren hatten mir immer nur undeutliche Krystalle oder Dendriten geliefert. Aus diesem Grunde sah ich mich genöthigt, mir das reine Zinn aus dem Zinnoxyd darzustellen. Dasselbe krystallisirte nun ungemein leicht und lieferte sehr deutliche Krystalle. Es sind quadratische Tafeln bis zu 1 Linie Höhe und 4—5 Linien Länge und Breite. Sie sind vorherrschend horizontal und untergeordnet vertical gestreift; an manchen Krystallen ist es jedoch umgekehrt. An einigen Krystallen zeigten sich die Endkanten durch Pyramidenflächen schmal abgestumpft. Merkwürdig ist das Vorkommen ganz verkrümmter Krystalle, an denen die Flächen bogenförmig erscheinen. Man findet in den älteren Lehrbüchern der Chemie die Angabe, das Zinn krystallisire in Rhomboëdern. Ohne Zweifel wurden die aus der Grundmasse hervorragenden Ecken der quadratischen Tafeln für

Rhomboëder gehalten, deren Theile sich manchmal sehr ähnlich sehen.

Durch Vergleichung der Krystalle des reinen Zinns, die man vollkommen ausgebildet erhält, sobald es gelingt, durch Zwischenräume unterbrochene krystallisirte Massen zu erhalten, mit denen des Bankazinns findet man auch hier bald die quadratischen Tafeln heraus, die jedoch deshalb etwas undeutlich erscheinen, weil das Bankazinn keine so feinkörnige Textur zeigt, wie das reine Zinn. Dagegen kann man mittelst des Bankazinns die schönsten dendritischen Bildungen erhalten, wenn man das flüssige Metall an der Peripherie theilweise erstarren lässt und nun rasch abgiesst. Diese Dendriten sind manchmal von ausgezeichneter Schönheit und gewähren besonders dann einen anmuthigen Anblick, wenn sie, durch Zwischenräume unterbrochen, sich an zwei Seiten frei entwickeln konnten. — Auch das Zinn lässt sich bald nach dem Erstarren, oder wenn man kaltes Metall anwendet, beim Erhitzen bis zu der entsprechenden Temperatur leicht brechen, was man benutzen kann, um die krystallinische Textur des Zinns kennen zu lernen, und um Zinnstangen ohne grosse Mühe in Stücke zu zerbrechen. Ebenso wenig wie beim Blei gelang es mir beim Zinn, an den Krystallen Spuren von Spaltbarkeit aufzufinden.

Will man sich reines Zinn auf eine bequeme Art darstellen, so braucht man nur das im Handel sehr rein vorkommende Zinnsalz durch reines Zink zu reduciren und das gefällte schwammige Zinn nach gutem Auswaschen und Trocknen unter einer Schicht von Fett, Wachs, Pech u. dgl. einzuschmelzen. Allein es ist schwierig, sich reines Zink zu verschaffen, weshalb mein so dargestelltes Metall, das ich mit einem Spuren von Blei und Arsen haltenden Zink ausfällte, doch nicht so schön und deutlich krystallisirte, wie das aus Zinnoxyd durch Kohle reducirte.

3. *Beim Zink.* Ich wählte zu meinen Versuchen dünn ausgewalztes Zinkblech, welches nach dem Einschmelzen durch Schmelzen mit Schwefel nach der üblichen Methode gereinigt worden. Wurde dieses Metall auf eine vorgewärmte Thon- oder Graphitschale mit Zurücklassung der Oxydschicht ausgegossen und der noch flüssige Antheil abgegossen,

nachdem die Ränder erstarrt waren, so zeigte sich diess. Aus der Masse ragten unregelmässig begränzte, bald prismatische, bald verkehrt pyramidenförmige Erhabenheiten, die nach oben zu durch eine ebene, oft zollgrosse Fläche begrenzt waren.

Lässt man das eben erstarrte Zink, welches sehr brüchig ist, zu Boden fallen, so zerfällt es in mehrere Stücke und es lösen sich von diesen eigenthümlichen Bildungen dünne, von oben durch diese Endflächen begrenzte Platten ab. Ausser diesen fallen manchmal, aber nicht immer, aus dem Innern der Masse mehr oder minder vollkommen ausgebildete hexagonale Pyramiden heraus. Man findet dieselben häufig auf den unteren Seiten der oben erwähnten abgelösten Platten oft in bedeutender Anzahl; auch habe ich einige Male an solchen kleineren Platten die untere Hälfte einer grossen hexagonalen Pyramide aufrecht sitzend gefunden. — Ueber die hexagonalen Pyramiden muss ich noch Folgendes bemerken. Man findet sie, oft in grosser Anzahl, neben den bereits erwähnten Erhabenheiten. Sie sind in der Regel desto glattflächiger, je kleiner sie sind, die kleinsten sind messbar. An den kleinen, ziemlich spitzen Pyramiden bemerkt man untergeordnet ziemlich häufig die Flächen des hexagonalen Prismas. Senkrecht auf die Hauptaxe sind die Krystalle vollkommen spaltbar. Die grossen hexagonalen Pyramiden sind sehr stumpf, die Oberfläche ist sehr rauh und man bemerkt auf derselben häufig kleine hexagonale Pyramiden, mitunter auch feine sechsseitige Zinknadeln. Die deutlichsten kleinen und sehr netten Krystalle erhielt ich auf Graphitschalen, die grössten bis zu 6 Linien Kantenlänge im Pappkästchen.

4. *Beim Wismuth.* Das Wismuth krystallisirt bekanntlich, wenn man das in einem Tiegel geschmolzene Metall theilweise erstarren lässt, hernach die Decke durchbricht und den noch flüssigen Antheil ausgiesst, in prachtvollen oft zollgrossen treppenförmig ausgehöhlten Rhomboëdern. Wendet man jedoch meine Methode an, so erhält man ausserdem ganz eigenthümliche, bisher noch nicht beschriebene und für diess Metall höchst charakteristische Bildungen, die man sowohl an chemisch reinem wie an dem ge-

wöhnlichen Metall wahrnehmen kann. Giesst man nämlich das flüssige Metall in die Höhlung längs der Kante des geneigten Pappkästchens und wartet ab bis sich an der Oberfläche Krystalle zu bilden beginnen; lässt hierauf das noch flüssige längs der zweiten Kante abfliessen, giesst dann abermals ab u. s. w., so erhält man eigenthümliche dreiseitige tafelförmige Krystalle. Sie zeigen eine Kantenlänge bis 6 Linien und scheinen auf den ersten Anblick regelmässig trigonal zu sein; allein bei aufmerksamer Beobachtung, am besten mit der Lupe, findet man sie viel complicirter. Die Tafel zeigt in der Mitte eine rundliche Erhebung; parallel den Kanten sieht man die Kanten und Ecken anderer gleichliegender trigonaler Flächen, oft in grosser Zahl und sich durch die einspringenden Winkel verrathend, verlaufen. Die Oberfläche ist, die rundliche glatte Mitte ausgenommen, anscheinend senkrecht auf die Kanten sehr zart gestreift. Diese trigonalen Tafeln verwachsen oft 2—3 und mehr untereinander, wodurch vielstrahlige Tafeln entstehen. Ausser diesen complicirten Bildungen, deren Deutung competenten Krystallographen überlassen werden muss, kommen sehr schöne schon bekannte Rhomboëderzwillinge vor.

Interessant ist das Verhalten der auf diese Art erhaltenen dünnen Wismuthplatten bald nach dem Erstarren. Sie lassen sich nämlich so biegen, dass man daraus Spiralen rollen kann, was bei einem in gewöhnlicher Temperatur pulverisirbaren Metall gewiss auffallen muss. Vielleicht liesse sich von dieser Eigenschaft unter Umständen Gebrauch machen.

XIX.

Notizen.

1) Einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit.

Aus dem kalt bereiteten Auszug des Fleisches von Pferden, Häringen, Plötzen, Hornfischen, Flundern und dem Ochsenherzen hat Limpricht die durch Verdunsten im

Wasserbad, respective Fällung mittelst Weingeist zu isolirenden Bestandtheile untersucht und dabei folgendes Resultat erhalten (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 293).

Aus dem Extract des Fleisches von einem jungen Pferd schoss zuerst Kreatin an, dann bildeten sich auf der weiter abgedampften Flüssigkeit häutige und gallertartige Massen, die nach wiederholtem Lösen und Fällen mit absolutem Alkohol sich als *Dextrin* auswiesen. Demselben war eine Substanz beigemengt, welche aus Weingeist in kleinen gelblichen Warzen krystallisirte, mit Salzsäure ein krystallisirendes Salz gab und annähernd die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_4$ besass. Das Fleisch zweier anderer Pferde enthielt kein Dextrin, die Leber des einen aber viel davon, jedoch kein Glykogen. Im Fischfleisch und Ochsenherzen war ebenfalls kein Dextrin.

Die mit absolutem Alkohol vom Dextrin ganz befreite Flüssigkeit gab bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Kali und Kreatinin, das Filtrat davon nach Entfernung des Weingeistes beim Schütteln mit Aether an diesen *Milchsäure* ab und hierauf bei neuem Zusatz von absolutem Alkohol Krystalle von *Taurin* und *Sarkin*. Aus der Mutterlauge konnte weder durch Verdunsten, noch durch Aetherzusatz etwas Krystallinisches gewonnen werden.

Mit dem durch Alkohol gefällten Dextrin waren zugleich *Inosit* und *Sarkin* gefallen, von denen der erstere aus der wieder in Wasser gelösten und successiv durch Weingeist vom Dextrin befreiten Masse mittelst Bleiessig, das letztere mittelst essigsauren Quecksilberoxyds abgeschieden wurden. Das Sarkin des einen Pferdefleisches war frei von Xanthin, das eines anderen enthielt dagegen etwas.

Das Vorkommen des Dextrins im Muskelfleisch ist schon früher von Sanson, Bernard und (wie Liebig in einer Anmerkung sagt) von Scherer beobachtet worden. Aber es unterschied sich dieses Dextrin doch von dem auf gewöhnliche Art bereiteten in einigen Eigenschaften (Rotationsvermögen $+52{,}8^0$, Umwandlung in einen nicht krystallisirbaren Zucker), so dass der Verf. über seine Identität zweifelhaft ist.

Ausser Grégory an Hühnern, hat noch kein Chemiker die von Liebig in der Fleischflüssigkeit entdeckte Inosinsäure in irgend welchem Fleisch wieder nachgewiesen. Auch der Verf. war nicht glücklicher. Er gewann aus den Häringen und Hornfischen nach Entfernung des Kreatins, Behandeln mit Barytwasser respective Kalkmilch u. s. w. zwei Säuren, deren Barytsalze unter einander und mit dem inosinsauren Baryt Liebig's viel Aehnlichkeit, aber doch verschiedene Zusammensetzung hatten.

Das Barytsalz der Säure aus den Häringen hatte die Zusammensetzung $C_{26}H_{17}Ba_2N_5O_{28}$, das der aus den Hornfischen $C_{20}H_{14}Ba_2N_4O_{22}$. Beide bildeten perlmutterglänzende Blättchen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das letztere giebt mit Schwefelsäure zerlegt eine Lösung, die beim Verdunsten im Exsiccator einen sauren Syrup mit Spuren von Krystallen hinterlässt. Dieser ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether und schiesst aus verdünntem Weingeist in krystallinischen Körnern an.

2) Kreatinin und salpetrige Säure.

Die von Dessaignes zuerst dargestellte Base, die durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatinin entsteht (s. dies. Journ. **67**, 282) hat Dr. M. Märcker von Neuem dargestellt, hat aber rücksichtlich deren Zusammensetzung ganz andere Resultate gewonnen (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 305).

Die Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf die concentrirte wässrige Lösung des Kreatinins ist sehr heftig und man muss kühlen. Aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich das salpetersaure Salz der neuen Base in grossen schönen Krystallen aus. Durch Ammoniak ausgeschieden, wieder in Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak gefällt, bildet die Base ein weisses rauhes Pulver mikroskopischer Nadeln, $C_8H_8N_4O_4$, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol sehr spärlich, in Aether gar nicht. Die salzsaure Verbindung bildet Blättchen oder farblose Prismen, die sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, schwer in Weingeist und gar nicht

in Aether lösen. Zusammensetzung: $C_8H_8N_4O_4$, HCl. Mit Platinchlorid und Goldchlorid konnten keine Verbindungen wegen zu leichter Reduction der Metalle gewonnen werden. — Das salpetersaure Salz bildet grosse farblose rhombische Tafeln, $C_8H_8N_4O_4\dot{H}\ddot{N}$, ziemlich in Wasser, in Aether und Weingeist fast gar nicht löslich.

Die Mutterlauge, aus der die Base mit Ammoniak gefällt war, enthielt neben viel salpetersaurem Ammoniak eine andere Base, welche beim Verdampfen zuerst krystallisirte. Aus Wasser umkrystallisirt bildet sie gelbliche Warzen, die in Wasser und schwachem Weingeist leicht, in Aether nicht sich lösen und dieselbe Zusammensetzung, $C_8H_8N_4O_4$, wie die vorige besitzen. Sie unterscheidet sich durch die leichtere Löslichkeit ihres salzsauren Salzes und die Beständigkeit des Doppelsalzes mit Platinchlorid, welches in gelben Tafeln, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Aether-Alkohol, krystallisirt.

Die in Wasser sehr schwer lösliche (zuerst erwähnte) Base schmilzt bei 210° unter heftiger Gasentwickelung, erstarrt zu einer gelblichen Masse und diese lässt sich durch Salzsäure in einen unlöslichen braunen Körper und eine lösliche Base theilen, die durch Ammoniak gefällt flockig gallertartig und von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_{10}O_4$ ist. Sie löst sich leicht in Kalilauge und giebt mit Salzsäure eine sehr leicht lösliche aus Alkohol krystallisirbare Verbindung.

Die in Wasser leicht lösliche (zweite isomere) Base schmilzt bei 195°, entwickelt bei 220° träge Gas und verkohlt.

Brom giebt bei vorsichtigem Zusatz mit der schwerlöslichen Base eine gelbe krystallisirbare Verbindung, $C_8H_7BrN_4O_4$, mit Jodäthyl einen Syrup, der durch Silberoxyd Zersetzungsproducte, darunter Aethylamin, und eine in seideglänzenden Nadeln anschiessende Base ($C_8H_9NO_8$?) liefert. Mit Salzsäure zerfällt sie in wahrscheinlich Methylparabansäure und Ammoniak.

3) Xanthingehalt, eine Fehlerquelle bei der Titrirung des Harns nach Liebig's Methode.

Als Dr. E. Dürr die während des Gebrauchs von Schwefelbädern ausgeschiedenen Harnbestandtheile untersuchte, fand er, dass die gewöhnlich auftretenden Substanzen in dem Maasse sich veränderten, wie es nach dem Gebrauch warmer Bäder überhaupt zu geschehen pflegt, nur hatte sich das Kochsalz auffallend bis auf überaus kleine Mengen vermindert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 45).

Da der Verf. sich zur Bestimmung des Kochsalzes der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds nach Liebig bedient hatte, so erinnerte er sich einer Bemerkung Voit's, dass zuweilen im Harn ein stickstoffhaltiger Körper auftrete, der durch Quecksilberchlorid gefällt werde. In diesem Falle musste also Liebig's Methode für die Kochsalzbestimmung falsche Resultate geben.

In der That verhielt es sich auch so in den vorliegenden Fällen; denn als das Kochsalz mit Silberlösung bestimmt wurde, ergab derselbe Harn, welcher mit Quecksilberoxydlösung 2,619 Grm. lieferte, 7,392 Grm.

Der fragliche Körper, der diese Störung veranlasste, war nach A. Stromeyer's Analysen Xanthin und wurde auf folgende Weise isolirt. Der mit Kalkmilch gefällte Harn wurde filtrirt, mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Quecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt gab ein bräunliches Filtrat, welches, mit Bleioxydhydrat gekocht, sich entfärbt. Nach Entbleiung mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen schied sich Xanthin nebst viel Harnsäure ab, die man in kochendem Wasser löste und mit Silbernitrat fällte. Beim Erkalten krystallisirte eine Verbindung von letzterem mit Xanthin, in welcher die noch beigemengte Harnsäure durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zerstört wurde. Schliesslich erhielt man nach Behandlung mit Thierkohle die Xanthinverbindung farblos, versetzte sie gelöst mit Ammoniak und noch etwas Silberlösung, wobei die Verbindung Xanthin + 2 At. Silberoxyd gallertartig niederfiel, und zersetzte die letztere durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat

gab endlich beim Verdampfen das Xanthin, welches in Salpetersäure gelöst und abgedampft einen gelben Rückstand liess, der sich in Kalilauge orangegelb löste, beim Verdampfen violettroth werdend. Es gab bei der Analyse 35,8—36,1 p.C. Stickstoff (berechnet 36,8). In 30000 Th. Wasser gelöst giebt das Xanthin mit Sublimatlösung noch eine deutliche Trübung, in 40000 nicht mehr.

Directe Versuche lehrten, dass bei einem Gehalt von 0,6 Grm. Xanthin in 1000 Th. Harn, die Probe mit Quecksilberlösung ganz unanwendbar ist, bei 0,2—0,4 Grm. im Liter schon bedeutende Störungen eintreten. Man muss in solchen Fällen vor der Anwendung der Liebig'schen Quecksilberlösung erst durch Sublimat das Xanthin fällen und dann mit der Titrirung beginnen. — Schwefelgenuss scheint nicht die Ursache des Auftretens von Xanthin im Harn zu sein.

---

4) Zur Kenntniss des Tyrosins.

Da das Leucin zur Classe der Amidsäuren gehört, so ist dieselbe Wahrscheinlichkeit auch für das ihm nahe stehende Tyrosin vorhanden. Bis jetzt ist es nur noch nicht recht einleuchtend, von welcher Säure es sich ableitet. R. Schmitt und O. Nasse (Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 211) haben einige Versuche angestellt, es auf die Salicylsäure zurückzuführen, weil das Tyrosin durch Chlor Chloranil, bei der trocknen Destillation Phenylalkohol liefert und auf Grund noch anderer Reactionen.

Wenn man nun das Tyrosin als Abkömmling der Salicylsäure betrachtet, so kann es nur als eine Salicylsäure gelten, in der 1 At. Wasserstoff durch Aethylamid ersetzt ist: $C_{14}H_5\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N\Big)O_6$. Die Verf. machten demnach eine Anzahl Versuche, in denen Jodsalicylsäure mit Aethylamin oder Amidsalicylsäure mit Jodäthyl der gegenseitigen Einwirkung unterworfen wurden, aber vergeblich. Da die synthetischen Versuche zu keinem Resultat führten, suchten sie durch Zersetzung Anhaltspunkte zu gewinnen.

Es hatte schon früher Schmitt beobachtet, dass die

Amidsalicylsäure durch Erhitzen in Kohlensäure und Oxyphenylamin übergehe: $C_{14}H_7NO_6 = C_2O_4 + C_{12}H_7NO_2$. Analoges Verhalten vorausgesetzt, musste also die Aethylamidsalicylsäure (Tyrosin) in Kohlensäure und Aethyloxyphenylamin zerfallen: $C_{18}H_{11}NO_6 = C_2O_4 + C_{16}H_{11}NO_2$.

Es wurde demnach Tyrosin, mit Bimstein gemengt oder besser in einer grossen Anzahl enger Glasröhrchen bei etwa 270° C. erhitzt, wobei eine gelbliche krystallinische Substanz sublimirte und ein wenig braune glänzende Materie zurückblieb. Das krystallinische Sublimat, in kochendem Wasser gelöst, gab eine alkalische, leicht durch Einkochen zersetzliche Flüssigkeit, die mit Salzsäure neutralisirt eine in schönen langen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{16}H_{11}NO_2HCl$, und diese ein gut krystallisirendes Doppelsalz mit Platinchlorid lieferte.

Noch schöner krystallisirte die schwefelsaure schwerer lösliche Verbindung und sehr gut auch das essigsaure und salpetersaure Salz. Die freie Base ist zu leicht zersetzbar, als dass sie zur Analyse dienen konnte.

Diese Thatsachen geben also der Ansicht, das Tyrosin sei Aethylamidsalicylsäure, eine weitere bedeutende Stütze.

---

5) Zusammensetzung des Lorbeeröls.

Das durch Destillation reifer Beeren von *Laurus nobil.* mit Wasser dargestellte ätherische Oel ist zuletzt von Gladstone untersucht worden, welcher ausser einem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, auch Nelkensäure darin fand. Diese Säure ist bis jetzt nur im Gewürznelkenöl und Pimentöl beobachtet worden, und deshalb hat Dr. Blas eine neue Untersuchung des Lorbeeröls vorgenommen, um die Anwesenheit derselben zu constatiren (Ann. d. Chem. **134**, 1).

Es wurde zu diesem Zweck Lorbeeröl verarbeitet, welches aus der Fabrik des Herrn Zeise in Altona bezogen und von unbezweifelter Reinheit der Abstammung war. Das rohe grünlichgelbe dickflüssige Oel, roch wie Lorbeeren und Terpentinöl, reagirte schwach sauer und hatte bei + 15° das spec. Gew. = 0,932.

Der Siedepunkt stieg von 170° langsam bis 250° und bis 200° ging die reichliche Hälfte des Oels über. Aus diesem Antheil, der fractionirt destillirt und über Natrium rectificirt wurde, gewann der Verf. ein Oel von constant 164° Siedepunkt, 0,908 spec. Gew. bei + 15° und dem Geruch des Terpentinöls; es hatte die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und lenkte die Polarisationsebene 23,35° nach links ab (bei + 16°). Also mehr übereinstimmend mit Gladstone's Kohlenwasserstoff.

Der über 200° siedende Theil des Oels nebst den bei den Fractionirungen des ersteren erhaltenen Rückständen verwandelte sich mit verdünnter Kalilauge in eine Emulsion, auf welcher ein gelbes Oel schwamm. Das letztere, über Natrium rectificirt, gab einen nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoff von dem Siedepunkte 250°, dem spec. Gew. 0,925 bei + 15° und dem Drehungsvermögen — 7,227° bei 15°. Die Zusammensetzung war dieselbe wie die des vorigen, aber nach dem höheren Siedepunkt von höherem Atomgewicht $C_{30}H_{24}$.

Die Kaliemulsion, in welcher derselbe Kohlenwasserstoff gelöst war, wurde durch Destillation klar braun und gab bei Uebersättigung mit Schwefelsäure ein oben aufschwimmendes grünlichgelbes Oel, welches nicht nach Nelkensäure roch, beim Erkalten erstarrte, schwach sauer reagirte und leicht in Aether und Weingeist sich löste. Durch Binden an Baryterde liess sich ein färbender Kohlenwasserstoff mittelst schwachen Weingeists entfernen und aus dem Barytsalz die farblose Säure abscheiden. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bildete sie glänzende Schuppen von 42° C. Schmelzpunkt und allen Eigenschaften der *Laurinsäure*. Damit stimmten überein die Zusammensetzung der Säure $C_{24}H_{24}O_4$, so wie die ihres Barytsalzes 25,13 Ba (berechnet 25,68) und ihres Silbersalzes $C_{24}H_{23}AgO_4$ mit 35,07 p.C. Silber (berechnet 35,01). Das Kalisalz, welches in Weingeist und wenig Wasser leicht löslich ist, zerfällt mit viel Wasser in ein gallertartiges saures Salz. — Ob andere Proben Lorbeeröl auch keine Nelkensäure enthalten, ist weiter zu untersuchen.

6) Zersetzung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure im Sonnenlicht.

Eine bemerkenswerthe Zersetzung dieser beiden Säuren hat W. Seekamp beobachtet (Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, 253).

Wenn eine 5prctg. Lösung von Bernsteinsäure mit 1 p.C. ihres Uranoxydsalzes dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so fällt unter Kohlensäureentwickelung grünes bernsteinsaures Uranoxyd (soll wohl heissen Uranoxydul) nieder und in der farblosen Flüssigkeit ist Propionsäure enthalten, die abdestillirt werden kann. Sie wurde durch die Analyse des Silbersalzes verificirt. Die Zersetzung ist also:

$$C_8H_6O_8 = 2\ddot{C} + C_6H_6O_4.$$

Auf analoge Art behandelt zerfiel die Brenzweinsäure, welche aus Citraconsäure mit Natriumamalgam entstanden war, in Kohlensäure und Buttersäure.

---

7) Ob Monochlorbenzol durch weingeistige Kalilösung zerlegt werde

hat Dr. Schmid geprüft (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 50), denn nach Church sollte sich dabei Chlorkalium und Phenol bilden, nach Riche ist das Monochlorbenzol unveränderlich durch Kali.

Der Versuch an reinem Monochlorbenzol, welches 6 Stunden mit alkoholischer Kalilösung im Sieden erhalten wurde, gab das Resultat, welches Riche erhielt, völlige Unangreifbarkeit. Es muss also Church ein schon mit Phenol verunreinigtes rohes Chlorbenzol untersucht haben.

XX.

Ueber einige Kupfererze aus der Algodonbai in Bolivien.

Vom

Freiherrn **v. Bibra.**

Die genannte Bai wird trotz ihrer interessanten Lage und der schönen und seltenen Kupfererze, welche in den dortigen Gruben gefunden werden, dennoch von Reisenden so wenig besucht, dass die nachfolgende Arbeit vielleicht nicht ganz überflüssig erscheinen dürfte.

Die Bai liegt unter 22° 6′ südl. Breite und 70° 16′ 20″ westl. Länge (Greenwich), mithin an der Westküste Südamerikas, und gehört zu dem Küstenlande des Staates Bolivien.

Freilich darf hier nur mit den flüchtigsten Zügen ihres landschaftlichen, und selbst ihres geognostischen Charakters gedacht werden, doch aber mag kurz Folgendes bemerkt sein.

Das Uferland der Bai ist der Anfang der Steinwüste von Atakama und es trägt schon vollständig den Typus einer Wüste. Steile dunkle Felsenwände steigen schroff aus der See, und wo sie sich auf kurze Strecken zurückgezogen und kleinen Stellen Flachland erlaubt haben sich auszubreiten, ist dieses entweder mit Sand bedeckt, oder mit Muschelfragmenten, oder endlich mit mächtigen Lagen von Seesäugethier-Knochen.

Ich zweifle nicht, dass diese ergiebigen Lagen von phosphorsaurem Kalke, deren ich an verschiedenen Orten bereits mehrfach erwähnt, seiner Zeit „neu aufgefunden" und von der Industrie ausgebeutet werden, denn sie mögen getrost mehreren Sorten von Guano an die Seite gestellt werden.

Die erwähnten steilen Felsenwände bestehen, ihrer Hauptmasse nach, aus grünsteinartigen Formen, aus Porphyren und analogen Bildungen, aus meist olivinfreien Basalten, Melaphyren und Trachyten, aus Dioriten und Doleriten. Zwischen diesen Formen tritt aber auch ein syenit-

artiges Gestein auf, auffällig durch seine hellere Farbe und mit starker Neigung zu plattenförmiger Absonderung.

Vereinzelt, oder wenigstens in geringer Verbreitung, gehen freilich dort noch mancherlei Gesteine zu Tage, zum Theil gute alte Bekannte von Europa aus, zum Theil aber auch sonderbare Patrone, unbekannte Grössen, von der Wissenschaft noch nicht beschrieben und beformelt, deshalb aber dennoch Zeugniss gebend von dem vorzugsweise vulkanischen Charakter der Gesammtmasse jener Bildungen, die, von unten nach oben drängend, plutonische Formen gehoben, eingeschlossen und nicht selten ersichtlich verändert haben.

Von den klimatischen Verhältnissen der Bai kann hier nicht gesprochen werden, doch mag erwähnt werden, dass es seit Menschengedenken dort nicht geregnet hat, und dass ich, unter den vielfach von dort mitgebrachten Stufen, auch den deutlichen, geognostischen Beweis vorzulegen im Stande bin, dass diess seit *wenigstens* zweitausend Jahren nicht der Fall war, und höchst wahrscheinlich nicht, so lange jener Küstenstrich besteht, das heisst so lange sich die oben flüchtig erwähnten Felsformen aus dem Meere gehoben haben.

In Folge dessen ist an der Küste der Bai keine Quelle, kein Baum, kein Strauch, kein Grashalm zu sehen, und die riesigen, oft 30 Fuss hohen Cacteen auf dem Gipfel des Gebirges werden spärlich getränkt von den Nebeln, welche allabendlich die Höhen des Gebirges streifen, das nöthige Wasser aber für die Arbeiter in den Kupferwerken und für die Maulthiere und Pferde wird in der Bai durch Destillation aus Seewasser gewonnen, zum Theil aber auch von dem einige Stunden entfernten Orte Mamilla herbeigeholt, wo eine kleine Quelle kümmerlich bergabwärts rieselt, welche ohne Zweifel den Abendnebeln ihr Dasein verdankt.

Die Kupferminen der Bai haben die *gegenwärtige* Bevölkerung derselben dorthin gezogen, obgleich sie, wie mich Nachgrabungen lehrten, vor Jahrtausenden bewohnt war, von Menschen der Tidicaca-Race, von Flachschädeln, welche ohne Zweifel Ichtyophagen waren, ebenso wie noch heute

die Bewohner einiger armseligen Hütten in einiger Entfernung von der Bai.

Die allgemeine Streichungslinie der Kupfergänge verläuft von Nord nach Süd. Ein Durchsetzen der Gänge kommt, so viel ich finden konnte, nicht vor, und es scheinen sich dieselben so ziemlich parallel zu verlaufen; findet ein Zertrümmern derselben statt, so treiben sich meist diese Trümmer so bald aus, dass man sie nicht weiter verfolgt, und was das Fallen der Gänge betrifft, so findet dasselbe meist mehr oder weniger in senkrechter Richtung statt, seltner in einem Winkel von 60—70°, meist aber findet dann auch wieder ein Abfallen des Gebirges von West nach Ost hin statt, so dass die Absonderungsflächen des Gebirges von den Gängen im rechten Winkel geschnitten werden.

Was endlich die Mächtigkeit der in Betrieb stehenden Gänge betrifft, so ist dieselbe eine ziemlich verschiedene, mag aber im Durchschnitt zwischen ein und zwei Meter anzunehmen sein.

In grösseren Tiefen ist das Nebengestein der Kupfergänge Diorit, wohl auch Eklogit, in geringerer Tiefe aber ein sehr quarzreicher Syenit, welchem indessen bisweilen die Hornblende fehlt, so dass das Gestein aus einem Gemenge von Quarz und Albit besteht. Alles Nebengestein ist aber mit allerlei Kupfererzen durchzogen und das zwar häufig in ziemlich weiter Seitenerstreckung von den Gängen selbst, wie denn überhaupt Kupfererze fast allenthalben in der Bai verbreitet sind und kaum ein Gestein getroffen wird, auf welchem nicht ein leichter Anflug derselben getroffen wird.

Die Kupfererze, welche vorzugsweise die Gänge bilden, sind:

Kupferglanz, derb und in mächtigen Stücken, nicht krystallisirt. Schwärzlich blau und stahlgrau, buntfarbig angelaufen.

Kupferkies, fast stets mit Eisenkies gemengt, hier und da scheinen Uebergänge in Kupferindig statt zu finden.

Kupferindig, tief indigblau mit starkem Fettglanze. Bisweilen erdig und scheinbar in einer Umwandlung begriffen,

Quarz, zersetzter Feldspath und Eisenkies sind fast durchgängig eingemengt.

Atakamit. Dieses sonst so seltene Mineral wird in der Algodonbai in enormen Quantitäten getroffen, und bildet zum Beispiel einen Gang für sich allein, nur gemengt mit wenigem Rothkupfererz. Es gehen mehrere Strecken aus von diesem Gange, welchen man Atakamita genannt hat, er geht etwa 200′ nieder und hat sicher eine Mächtigkeit von zwei Meter. Im Uebrigen aber ist der Atakamit fast allen andern Mineralien beigemengt, findet sich als Anflug oder eingesprengt fast auf allen Gesteinen der Bai, und geht an verschiedenen Stellen derb zu Tage, ohne dass man den Versuch gemacht hat ihn abzubauen.

Seine Farbe ist glänzend smaragdgrün, haben aber grössere Haufwerke von Krystallen eine bräunliche Farbe, so rührt dieselbe von feinzertheiltem Kupferoxydul her, welches sich häufig zwischen den Krystallen des Atakamits befindet. Er findet sich meist als ein Haufwerk krystallinischer Massen, rhombischer, dem System des Orthotypes angehörender Prismen, aber auch Pseudomorphosen werden nicht selten getroffen, und so besitze ich unter andern ein Exemplar, welches aus pseudomorphen Oktaëdern des Rothkupfererzes besteht, indem die einzelnen, drei bis vier Linien grossen Individuen aus den rhombischen Prismen des Atakamits zusammengesetzt sind.

Aus dem ganzen Vorkommen des Atakamits geht deutlich hervor, dass er durch Zersetzung anderer Kupfererze, meist der Oxyde, entstanden ist, und ohne Zweifel bei Hebung der Küste. Bei Erwägung der verschiedenen Phänomene aber, welche dergleichen Vorgänge begleitet haben werden, wird man unwillkürlich auf die Einwirkung des Seewassers hingeführt, welches zuverlässig mehrfach in die Kupfergänge eingedrungen ist. Ich habe die Sohle des vorhin erwähnten Ganges Atakamita einen Schuh hoch mit natürlich stark kupferhaltigem Seewasser bedeckt gefunden, und es kann heute noch in gewissen Teufen die Bildung von Atakamit als möglich angenommen werden.

Haidinger hat gefunden, dass der grüne Ueberzug antiker, dem Meerwasser ausgesetzter Geräthschaften aus

Chlorkupfer besteht, und ich habe auf der See Gelegenheit gehabt, Aehnliches zu beobachten, es ist also zur Annahme einer Atakamitbildung durch Seewasser eine erhöhte Temperatur nicht einmal nöthig. Aber diese wird kaum gefehlt haben während der früheren Hebungen und Senkungen des jungen Litoral. Noch heute aber steigt, bei zunehmender Teufe, die Temperatur ziemlich rasch in jenen Gruben.

In der Grube Atakamita habe ich vor der Grube, im Schatten gefunden + 18,7° R., bei etwa 20′ Tiefe + 17,0° R., bei 100′ Tiefe + 19,0° R., auf der Sohle, circa 200′: 20,5° R.

Hierzu mag noch bemerkt werden, dass Malachit und Kupferlasur in den Gängen der Algodonbai gänzlich fehlen, und dass auch an andern Orten der Küste Atakamit vorkommt; so habe ich das Mineral, wenn gleich nur als Anflug, auf Granit in Valparaiso gefunden, woselbst sein Vorkommen früher unbekannt war. Auf der hohen Cordillera hingegen fehlt der Atakamit, und die kohlensauren Kupfer werden dort häufig getroffen.

Ziegelerz, bisweilen fast vollständig karminroth, wird ebenfalls häufig in den Gruben der Bai getroffen; seltner hingegen, wenn gleich in schönen Exemplaren, findet sich: *Gediegen Kupfer*, und eben so, ziemlich selten, *Fahlerz*, wenigstens fand ich während meiner Anwesenheit in den Werken nur wenige Stücke unter den dortigen Erzvorräthen, und konnte auch beim Befahren der Gruben kein anstehendes Fahlerz beobachten.

Die quantitative Analyse der oben bezeichneten Kupfererze wurde natürlich entweder mit möglichst reinen, derben Stücken, oder mit Krystallen ausgeführt, ich habe indessen auch ein besonderes Augenmerk auf die Beimengung von andern Metallen, auf die Verunreinigungen, wenn man will, gerichtet, welche in denselben zu vermuthen waren, sowohl nach den Resultaten früherer Analysen von Kupfererzen, als auch nach Untersuchungen, welche man mit käuflichem Kupfer angestellt hat.

Dem zu Folge habe ich vorzugsweise gesucht auf: Antimon, Wismuth, Blei, Zinn, Eisen, Quecksilber, Silber

und Arsen, und habe im Allgemeinen folgenden Gang eingehalten.

Mit Ausnahme von Silber und Arsen werden alle genannten Metalle durch Ammoniak gefällt.

Es wurde daher das betreffende Kupfererz im fein gepulverten Zustande mit Salpetersäure digerirt, das Gelöste nach einiger Zeit abfiltrirt und der Rückstand so lange wiederholt mit derselben Säure behandelt, bis der Rückstand farblos erschien. Bei allen untersuchten Kupfererzen zeigte sich, dass diesem in Säuren schwer löslichen Rückstande am hartnäckigsten Eisenoxyd färbend anhing, welches indessen zuletzt durch längere Digestion mit Salpeter-Salzsäure ebenfalls entfernt werden konnte.

Hierauf wurde mit Ammoniak behandelt, der entstandene Niederschlag gut gewaschen, abermals mit Salpetersäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt. Es ist diess unumgänglich nöthig, weil dem Niederschlage aus der kupferhaltigen Flüssigkeit, der hier zum grössten Theile aus Eisen besteht, stets eine gewisse Menge Kupfer *anhängt* (bedienen wir uns in Ermangelung eines andern, dieses Ausdruckes), welche weder durch Waschen mit Wasser, noch durch Ammoniak zu entfernen ist. Ist indessen die Menge des Niederschlags nicht sehr gross, so genügt meistens ein einmaliges Auflösen, um nach wiederholter Fällung denselben kupferfrei zu erhalten.

Der abermals mit Salpetersäure gelöste Niederschlag wird hierauf mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierdurch werden Antimon und Zinn mit gelber oder gelbbrauner, Wismuth, Blei, Quecksilber mit schwarzer Farbe gefällt.

Eisen bleibt in Lösung und wird durch Schwefelammonium niedergeschlagen, mit Säuren gelöst und endlich durch Ammoniak als Oxyd gefällt.

Der aus saurer Lösung erhaltene Niederschlag wurde nach bekannten Methoden untersucht, wobei stets grössere Mengen angewendet wurden. Bei qualitativen Proben wurde auch Quecksilber durch einen blanken Kupferstreifen gesucht, und war der vorher erhaltene Niederschlag gelb oder

gelbbraun, die treffliche Probe von Fresenius*) auf Antimon und Zinn, mittelst Zink und Platin, angestellt. Es bedarf kaum einer grossen Uebung, um bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Metalle beide sogleich unterscheiden zu können, und befinden sich auch noch so geringe Spuren von Kupfer in der Flüssigkeit, so werden dieselben sofort durch einen rothen Niederschlag von metallischem Kupfer angezeigt, der nicht zu verkennen ist und sich vom Platin viel leichter entfernen lässt, als der am Platin ziemlich hartnäckig haftende schwarze Antimon-Niederschlag.

Sehr gute Resultate habe ich ferner erhalten durch die in diesem Journal**) von F. A. Abel und F. Field angegebene Methode zur Trennung von Arsen, Antimon und Wismuth mittelst salpetersaurem Blei, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, und ferner für Wismuth allein durch Jodkaliumlösung.

Kleine Mengen von Arsen habe ich gut nachgewiesen durch die bekannte, auch zur quantitativen Auscheidung angewendete Methode, nämlich durch Digestion der aus ammoniakalischer Flüssigkeit gefällten Schwefelmetalle mittelst Schwefelammonium, und Fällung des gelösten Schwefelarsens durch Essigsäure.

Bezüglich des Silbers, so habe ich die Reaction mittelst einem Paar Kohlenzink-Elementen und einem in die möglichst concentrirte Flüssigkeit gebrachten blanken Kupferstreifen fast noch empfindlicher als die mittelst Chlor gefunden.

Die Bestimmung des Schwefels geschah mittelst Chlorbaryum.

Was die Bestimmung des Kupfers endlich selbst betrifft, so war ich nicht so glücklich, dasselbe durch Kochen mit Kalilauge als schwarzes Kupferoxyd zu erhalten, wenn die saure Lösung vorher mit Ammoniak behandelt worden war, obgleich man angegeben findet, dass diess der Fall sein soll.

Die Lösungen der Erze in Salpetersäure, übersättigt

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1862. p. 444.
**) Bd. 88, p. 358.

mit Ammoniak, vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirt, mit Salpetersäure wieder angesäuert, und eben mit nur so viel Kali gekocht als alkalische Reaction entstand, geben stets nur grüne Niederschläge, welche durch Zusatz von etwas mehr des Fällungsmittels stets wieder zur dunkelblauen Flüssigkeit gelöst wurden.

Salzsaure Lösungen verhielten sich ebenso, und in beiden Fällen war sowohl stundenlanges Kochen, als auch Abdampfen bis zur Trockne, Wiederauflösen in Wasser und abermaliges Kochen ohne allen Erfolg, während dieselbe Kupferlösung, mit Kali erhitzt, sehr rasch den schweren und leicht zu Boden fallenden schwarzen Niederschlag gab, wenn vorher kein Ammoniak zugesetzt worden war.

Wurde aber den Lösungen dieser Kupfererze sowohl, als auch denen von reinem Kupfer in Salz- oder Salpetersäure, eine verhältnissmässig nur geringe Menge von Chlorammonium zugesetzt, so fand ebenfalls keine Fällung statt.

Ammoniaksalze, Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak wenigstens zuverlässig, verhindern mithin die Fällung des Kupfers mit Kali als schwarzes Oxyd.

Ich säuerte daher die vorher mit Ammoniak behandelten Lösungen bis zur schwach sauren Reaction wieder an und behandelte mit Schwefelwasserstoffgas, worauf das erhaltene Schwefelkupfer mit Salpetersäure gelöst und nun durch Kali gefällt wurde. Freilich sind kleine Verluste bei dieser mehrmaligen Behandlung kaum zu vermeiden.

Ich habe indessen noch eines Umstandes zu erwähnen. Bei allen untersuchten Kupfererzen war stets Eisen als die häufigste und quantitativ überwiegende Beimengung vorhanden. Wurde aber anfänglich durch Ammoniak das Eisen sowohl als die übrigen, durch Ammoniak fällbaren Oxyde ausgefällt, die wieder angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und das Kupfer entfernt, so zeigten sich in dem jetzt mit Schwefelammonium behandelten Filtrate stets Spuren von Eisen, entweder durch grünliche Färbung der Flüssigkeit, als auch durch geringen schwarzen Niederschlag. Eine Eisenlösung wird aber durch mässigen Zusatz von Ammoniak sowohl, als auch durch starken Ueberschuss der Fällungsmittel so vollständig gefällt, dass

durch Schwefelwasserstoff im Filtrate keine Spur von Eisen mehr zu entdecken ist. Wird aber der Eisenlösung Kupfer zugesetzt und hierauf mit Ammoniak gefällt, so bleibt ein kleiner Theil des Eisens in Lösung, und eben so löst Kupferoxydammoniak, mit frisch gefälltem Oxyde in Berührung gebracht, einen gewissen wenn gleich geringen Theil desselben wieder auf.

Ich habe bis jetzt nicht untersucht, wie weit dieses Lösungsverhältniss geht, und ob z. B. die Löslichkeit zunimmt, bei grossen Mengen von Kupferoxydammoniak und wenig Eisenoxyd, oder bei grösseren Mengen des letzteren, aber die Löslichkeit überhaupt steht fest, eben so gut wie das hartnäckige Anhängen eines Theiles des Kupfers an dem zuerst gefällten Eisen.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Kupferglanz.

Es wurde gefunden:

Schwefel	22,70
Kupfer	52,28
Eisen	11,90
Gangart	12,00
Antimon	Spur
Feuchtigkeit, Verlust	1,12
	100,00

Es berechnet sich diess ungezwungen als Cu_2S und Fe_2S_3, wodurch nur 0,57 Schwefel als Verlust erhalten werden. Für 100,00:

Schwefelkupfer	65,35	= 74,74
Schwefeleisen	22,10	= 25,26
		100,00

Weitere Analysen aus verschiedenen Gruben der Algodonbai gaben so gut mit den angeführten stimmende Resultate, dass es keinem Zweifel zu unterliegen scheint, dass das dem Schwefelkupfer beigemengte Eisen stets Fe_2S_3 sei, und eben so dem Kupfer in ziemlich gleichen quantitativen Verhältnissen beigemengt ist.

Kupferkies.

Auf 100 mit Hinweglassung der Gangart berechnet, ergaben sich stets stark abweichende Zahlen, welche mit

denen früherer Untersuchungen nicht stimmen und eben so wenig sich auf eine bekannte Formel zurückführen lassen. Ich führe daher einfach die erhaltenen Resultate an:

	I.	II.	III.
Schwefel	39,13	30,82	36,00
Kupfer	12,74	23,83	17,67
Eisen	46,18	45,35	46,33

Kupferindig.

Es wurde aus einem grösseren, tief dunkelblauen und stark glänzenden Stück eine Partie herausgeschlagen, in kleine Stückchen gebracht und mit der Lupe ausgesucht. Nach Abzug von 0,7 p.C. Eisen und Kieselerde ergab sich:

Schwefel	34,23
Kupfer	65,77
	100,00

Welches gut der Formel von Walchner und v. Kobell entspricht:

1 At. Schwefel 33,7
1 „ Kupfer 66,3

In einer erdigen Varietät wurde gefunden:

Schwefel	26,7
Kupfer	43,3
Eisen	5,4
Bergart, unlöslich in Säuren	22,1
Wasser, Spur Antimon, Verlust	2,5
	100,00

Auf Schwefelkupfer, wie oben S 33,7, Cu 66,3, berechnet, ergiebt sich Schwefelkupfer 65,2, Rest Schwefel: 5,0 Diese bedürfen 4,3 Eisen, um Schwefelkies, FeS_2, der ersichtlich beigemengt war, zu bilden, wodurch sich ein Ueberschuss von 1,1 Eisen ergiebt, der möglicher Weise als Oxyd vorhanden war. Der Verlust erklärt sich aber leicht dadurch, dass neben dem Quarz auch ein feldspathartiges Mineral dem Kupfererze beigemengt war und durch den wenn auch geringen Wassergehalt. Mithin:

Schwefelkupfer	65,2
Schwefeleisen	9,3
Ueberschüssiges Eisen (Oxyd?)	1,1
Bergart und Verlust	24,4
	100,00

Bei einem dritten Stück, derb, dunkelblau, wurde gefunden:

Schwefel	30,36
Kupfer	29,73
Eisen	12,25
Antimon	1,82
Bergart	23,64
Verlust	2,20
	100,00

Auf Schwefelkupfer berechnet ergiebt sich CuS 44,81. Rest Schwefel 15,28. 12,25 Eisen bedürfen (als FeS_2) 13,99 Schwefel. Rest Schwefel 1,29. 1,82 Antimon bedürfen (als SbS_3) 0,68 Schwefel. Ueberschüssiger Schwefel 0,61. Mithin:

Schwefelkupfer	44,81
Schwefeleisen	26,24
Schwefelantimon	2,50
Ueberschüssiger Schwefel	0,61
Bergart und Verlust	25,84
	100,00

In den weiteren Handstücken, welche blos qualitativ untersucht wurden, wurden Spuren von Blei und Silber gefunden.

Atakamit.

Es wurden zu den vier nachstehenden Analysen unter der Lupe ausgesuchte Krystallsplitter verwendet.

	I.	II.	III.	IV.
Kupferoxyd	52,54	53,65	50,32	52,40
Kupfer	13,33	14,75	14,55	14,00
Chlor	14,96	16,56	15,90	15,07
Wasser	19,17	15,13	19,23	18,53
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die ganze Menge des Kupfers wurde als Oxyd gefunden, auf Kupfer und Kupferchlorid (Cu 31,72, Cl 35,60) berechnet und der Rest des Kupfers auf Oxyd. Andere mit Kupferoxydul und viel Bergart gemengte Atakamite ergaben Spuren von Antimon und Arsen. Spuren von Eisen wurden sowohl in diesen unreinen Atakamiten als auch bei den ausgesuchten Krystallen gefunden.

Ziegelerz.

Dieses Gemenge verschiedener Mineralien enthielt ersichtlich viel Atakamit eingesprengt, und es wurde daher ein Theil des gefundenen Kupfers auf dieses Mineral berechnet.

Gefunden:

Chlor	4,57
Kupfer	28,34
Eisenoxyd	20,50
Antimon	Spur
Gangart	34,42
	87,83

Berechnet:

Atakamit	31,32	Cu 4,07, Cl 4,57	
		Cu 18,30, HO 4,38	
Kupferoxydul		10,85	(Rothkupfererz)
Eisenoxyd		20,50	(Brauneisenstein)
Gangart		34,42	
Wasser, Antimon Verlust		2,87	
		100,00	

Zwei weitere Ziegelerze, eben so berechnet, ergaben:

Atakamit	28,40	33,25
Rothkupfererz	12,77	13,02
Brauneisenstein	25,00	19,07
Gangart	30,81	32,57
Wasser, Antimon, Verlust	3,02	2,09
	100,00	100,00

Fahlerz.

Ich habe zwei Fahlerze untersucht, welche aus den Erzvorräthen verschiedener Minenbesitzer gewonnen waren, und daher aus ziemlich weit von einander liegenden Gruben stammten. Mit der muthmaasslichen Verbindung der verschiedenen Stoffe unter sich, habe ich mich indessen nicht befasst, sondern führe einfach die erhaltenen Resultate an.

	I.	II.
Schwefel	21,14	19,66
Kupfer	38,72	36,35
Antimon	11,64	18,00
Eisen	6,33	4,29
Arsen	20,05	19,30
Blei	Spur	—
Quecksilber	Spur	Spur
Silber	0,45	0,58
Verlust	1,67	1,82
	100,40	100,00

Der Gehalt an Arsen ist ein bedeutender, und unter der ziemlich grossen Menge von Fahlerz-Analysen kommen ihm nur einige gleich oder nahe, und von einer einzigen wird er übertroffen.

Erz aus Virginien: 16,99 p.C. (Taylor). Erz von Freiberg, antimonfrei, viel Zink: 18,9 p.C. As. Arsenikfahlerz,

antimonfrei, nur in Cornwall vorkommend, 19 p.C. As, und endlich ergab eine ältere Untersuchung von Klaproth 24,10 p.C. As.

Gediegen Kupfer.

Das gediegene Kupfer kommt in den Werken der Bai amorph vor, plattenförmig und mehrfach gewunden, und die Handstücke zeigen deutlich, dass sich das regulinische Kupfer zwischen kleineren Klüften anderen Gesteins gebildet hat, indem sie deutlich die Eindrücke desselben tragen. Ihre Oberfläche ist theilweise überzogen mit Gypsspath, Pistazit, Atakamit und Rothkupfererz, und am häufigsten wird das gediegene Kupfer in Gruben gefunden, aus welchen eben Ziegelerz zu Tage gefördert wird. Das grösste Stück, welches ich besitze, ist 13 Centim. lang und etwa 7,5 breit. Die Dicke aber ist, wegen der vielfachen Krümmungen und Windungen, kaum anzugeben. Sein Gewicht betrug 235 Grm., in den dortigen Gruben sollen aber bisweilen Stücke von zehn bis zwölf Pfunden an Gewicht gefunden werden.

Da eine mechanische Reinigung der Oberfläche von den anhängenden Mineralien nicht durchzuführen war, wurden Stücke des Kupfers mit Salzsäure in der Wärme behandelt, und sobald sie vollständig blank erschienen, sorgfältig gewaschen, getrocknet und hierauf zur Analyse verwendet. Ich habe bei drei verschiedenen Stücken sehr übereinstimmende Resultate erhalten, nämlich:

Kupfer	97,39	97,50	97,48
Eisen	1,80	2,02	2,24
Kieselerde	0,44	0,21	—
Antimon	Spur	Spur	Spur
Verlust	0,37	0,27	0,28
	100,00	100,00	100,00

Schliesslich führe ich hier noch die Analyse eines Minerals an, welches ziemlich häufig in den Gruben vorkommt, aber als nutzlos weggeworfen wird. Es ist ockergelb, hier und da mit einzelnen kleinen dunkelgelben Partien und mit nicht sehr reichlichen Gypskrystallen durchsetzt. Ich habe es an Ort und Stelle für Eisenoxydhydrat, später für Coquimbit gehalten, und die Analyse hat ergeben, dass

es sich würdig der grossen Reihe von schwefelsaurem Eisenoxyd anreiht, welche natürlich vorkommen, und die kaum übertroffen wird von jener der künstlich dargestellten: I. Coquimbit, Copiapit, Fibroferrit, Römerit, Glockerit, Opatelit, Tekticit, Gelbeisenerz, strahliges schwefelsaures Eisenoxyd etc. II. Halbschwefelsaures, neuntelsaures, Wittstein; zweidrittelsaures, Mans; drittelsaures, Soubeiran; zwölftelsaures, Anthon etc.

Das von mir untersuchte Mineral ist theilweise in Wasser löslich, aber diese Lösung enthielt keine Spur Eisen, sondern blos Gyps, und eben so ist auch im Innern grösserer Stücke keine Spur von Eisenoxydul nachzuweisen. Es enthält indessen geringe Spuren von Phosphorsäure und von Kupfer. Geglüht wird es dunkelrothbraun, und das entweichende Wasser enthält Spuren, jedoch sehr geringe, von Schwefelsäure.

Ich habe erhalten:

Schwefelsäure	30,23
Eisenoxyd	43,89
Kalkerde	4,21
Wasser	21,20
Verlust, Spur Kupfer u. Phosphorsäure	0,47
	100,00

Wird die für CaO nöthige Menge $\ddot{S}$, 5,99, abgezogen, um Gyps zu bilden, und eben so 2,14 Wasser, so bleiben $\ddot{S}$ 24,24 und Wasser 19,06, wodurch sich für Gyps, als Beimengung 10,21 ergiebt. Mein untersuchtes schwefelsaures Eisenoxyd, oder wenn man will, mein Coquimbit enthält also für 100:

		Coquimbit v. Copiapo, H. Rose
Schwefelsäure	50,34	43,028
Eisenoxyd	27,80	28,001
Wasser	21,86	28,971
	100,00	100,000

und nähert sich noch am meisten unter allen mir bekannten Analysen der nebenstehenden von H. Rose.

XXI.

Die Bromverbindungen des Iridiums.

C. Birnbaum hat aus einem Regulus von Iridium, der 15,54 spec. Gew. und nur unbedeutende Verunreinigungen an Platin und Kupfer besass, die Bromverbindungen dargestellt und untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 161).

Der Regulus war ungemein hart und spröde, nicht geschmolzen, sondern nur geschweisst und wurde behufs feiner Vertheilung mit Blei und Bleiglätte geschmolzen und mit verdünnter Salpetersäure behandelt.

Gelegentlich der Reinigung vom Platin machte der Verf. die Beobachtung, dass genaue Abscheidung des letzteren nur mittelst der Methode von Martius (Ann. d. Chem. **117**, 357) zu erreichen sei. Hierbei wandte er einmal statt Barytwasser zur Zersetzung der Kupferdoppelcyanüre Strontianerde an und erhielt, nachdem das Strontianplatincyanür auskrystallisirt war, farblose Tafeln von Strontium-Iridiumsesquicyanür, $Ir_2Cy_3 + 3SrCy + 11\dot{H}$, die sich sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösten, bei 100° ihr Krystallwasser verloren und im Glühen sich völlig zersetzten.

Das Iridium gewann der Verf. aus den Doppelcyanüren durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Auswaschen, Trocknen und Glühen der Quecksilberdoppelcyanüre.

Direct lassen sich Iridium und Brom gar nicht vereinigen und auch das Glühen von Bromnatrium und Iridium im Bromgas liefert nur eine geringe Menge Bromid. Es musste daher Iridiumoxyd in Bromwasserstoffsäure gelöst werden. Dabei erhielt man eine auch in der Wärme blaue (höchstens violette) Lösung von Bromid, die aber beim Verdampfen selbst über Schwefelsäure Brom verlor, grünlichbraun wurde und zuerst olivengrüne, schliesslich stahlblaue Krystalle absetzte. Giebt man etwas Salpetersäure zu, so erhält sich die blaue Farbe der verdampfenden Lösung und diese liefert schliesslich eine zerfliessliche krystallinische Masse.

Die *olivengrünen* Krystalle waren *Iridiumsesquibromür*, $Ir_2Br_3 + 8\dot{H}$, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, durch Salpetersäure oder Chlorwasser sofort blau werdend.

Die *stahlblauen Nadeln* waren *Iridiumsesquibromür*,

$$Ir_2Br_3 . 3HBr + 6\dot{H},$$

im durchfallenden Licht braunroth, zerfliessend zu brauner Flüssigkeit, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Alkalien geben sie einen hellgrünen, rasch blau werdenden Niederschlag, bei 100° schmelzen sie zu einer braunen Masse und verlieren nur Wasser, in höherer Temperatur erst geben sie Bromwasserstoff und Brom ab. Der Verf. betrachtet diese Verbindung als eine Iridiumbromwasserstoffsäure, in welcher das Iridiumdoppelatom 2×99 gleichwerthig sei mit 3 At. Wasserstoff, $\left.\begin{matrix}H_3\\Ir\end{matrix}\right\}Br_6$, und die Doppelsalze desselben als Verbindungen, in denen die 3 At. H durch 3 At. eines Metalls ersetzt sind, z. B. $\left.\begin{matrix}K_3\\Ir\end{matrix}\right\}Br_6$.

Kalium-Iridiumbromid, $KBr + IrBr_2$, schiesst aus einer erkalteten Mischung von Iridiumchlorid und Bromkalium, die prächtig blau gefärbt ist, in glänzenden schwarzblauen Regulär-oktaëdern an. Verdünnte Lösungen dürfen nicht in der Wärme verdunstet werden, sonst zerlegen sie sich. Die Krystalle geben in schwacher Hitze Brom aus.

Natrium-Iridiumbromid bildet eine blaue zerfliessliche Krystallmasse, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 100° wird sie hellblau unter Wasserverlust, beim Glühen verliert sie Brom. Sonst von gleichem Verhalten wie die vorige.

Ammonium-Iridiumbromid, $NH_4Br + IrBr_2$, schwarzblaue Oktaëder von den Eigenschaften der Kaliumverbindung.

Kalium-Iridiumsesquibromür, $3KBr . Ir_2Br_3 + 6\dot{H}$, erhält man durch Eintragen von Kalium-Iridiumbromid in concentrirte schweflige Säurelösung Zusatz von etwas Bromkalium und Neutralisation mit kohlensaurem Kali. Die langen olivengrünen glänzenden Nadeln verwittern leicht, färben sich mit Salpetersäure oder Chlor sogleich blau und werden durch fixe Alkalien nur schwer zerlegt.

Natrium-Iridiumsesquibromür, $3NaBr + Ir_2Br_3 + 24\dot{H}$, bildet sich leicht aus dem Irid-Natriumbromid beim Erwärmen der Lösung. Die Rhomboëder verwittern zu hellgrünem Pulver, schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser und werden bei 150° unter Verlust alles Wassers leberbraun.

Ammonium-Iridiumsesquibromür, $3NH_4Br + Ir_2Br_3 + \dot{H}$, wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, bildet einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften wie die der vorigen Salze.

Silbersalze fällen aus sämmtlichen Bromverbindungen Niederschläge, die alles Iridium enthalten. Das Silber-Iridiumsesquibromür ist schmutzig-grün, frisch theilweis in Ammoniak löslich, trocken nicht, und besteht aus:

$$3AgBr . Ir_2Br_3.$$

Ein Bromür IrBr gelang dem Verf. nicht darzustellen.

XXII.

Ueber Phosphormagnesium.

Von

Th. P. Blunt.

(Journ. of the chem. soc. Ser. 2. vol. 3. p. 106.)

Das, so viel mir bekannt, bis jetzt noch nicht beschriebene Phosphormagnesium erhielt ich durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf in einer Kohlensäureatmosphäre glühendes Magnesium und durch weiteres Behandeln des Products mit verdünnter Salzsäure. Hierbei entwickelte sich ein von selbst nicht entzündlicher Phosphorwasserstoff und es blieb eine schwarze, selbst in siedender Säure nur unbedeutend lösliche flockige Substanz, das Phosphormagnesium zurück. Die zuerst unerklärliche Entwickelung von Phosphorwasserstoff fand endlich darin ihre Deutung, dass das ursprüngliche Product sich als das Gemisch eines schwarzen Pulvers, des Phosphormagnesiums, mit metallischem Magnesium auswies, durch deren Berührung sich eine galvanische Kette gebildet haben mochte, welche auf Zusatz von Säure Wasser-

stoff, der an das Phosphormagnesium trat, entwickelte. Diese Ansicht wurde durch den directen Versuch bestätigt, indem beim Zusammenbringen von Magnesium mit Phosphormagnesium und Salzsäure sogleich Phosphorwasserstoff in grosser Menge frei ward.

Durch längere Einwirkung gelang es, das Phosphormagnesium fast ganz rein zu erhalten; eine kleine Menge Magnesium blieb freilich jedes Mal zurück.

Das so erhaltene Phosphormagnesium stellt eine wenig cohärente, gepulvert russähnliche schwarze Masse dar, welche selbst durch mehrwöchentliches Einwirken von verdünnter Salzsäure sich ebensowenig wie durch Kochen mit halbconcentrirter Schwefelsäure verändert, und nur schwierig von kochendem Königswasser gelöst wird, indem selbst nach mehrstündigem Behandeln ein Theil ungelöst blieb. Rothglühhitze ertrug es ohne Veränderung bei Luftabschluss, in einem Luftstrom hingegen erhitzt, oxydirt es sich nach und nach unter Bildung von Magnesia.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde die Synthese des Körpers benutzt. Das feinzertheilte Metall wurde zwischen zwei Asbestpfröpfen in eine schwerschmelzbare Glasröhre gebracht, darin gewogen, das Gewicht der Röhre und der Pfropfen abgezogen und so die angewandte Metallmenge bestimmt. Nun wurde die Röhre mit einem Kohlensäureapparat und einem Kolben mit Phosphor in Verbindung gesetzt, die Luft vollständig durch Kohlensäure ausgetrieben, das Magnesium erhitzt, und die Phosphordämpfe darüber geleitet. Nachdem die Einwirkung vollständig geschehen und der überschüssige Phosphordampf so viel als möglich durch den Kohlensäurestrom entfernt worden, wurde die Röhre wieder gewogen. Die Zunahme des Gewichts konnte nur von aufgenommenem Phosphor herrühren. In Folge der Anwesenheit einer ganz geringen Menge Magnesiummetalls entwickelte sich auf Zusatz von Salzsäure etwas Phosphorwasserstoff. Ein mit möglichster Genauigkeit angestellter Versuch führte zur Formel Mg_3P für die Verbindung:

		Berechnet.	Gefunden.
Mg_3	36	53,74	54,54
P	31	46,26	45,46
		100,00	100,00

Eine analoge Untersuchung könnte vielleicht die betreffs der Calciumphosphide herrschende Unsicherheit lösen.

XXIII.

Neues Verfahren der Reinigung der schweren Steinkohlentheeröle und neuer Kohlenwasserstoff in denselben.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. t. 59, p. 47.)

Zu meinen Versuchen diente nach Abdestilliren des Benzins, der zwischen 110 und 170° siedende Theil des Steinkohlentheeröls, aus welchem die einzelnen Kohlenwasserstoffe nach Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge bekanntlich nicht gut durch fractionirte Destillation dargestellt werden können.

Nun beobachtete ich bei meinen Versuchen über die Darstellung des Anilins und dessen Farbstoffen, dass das Zinnchlorid mit dem Anilin und den anderen Basen des Theeröls unlösliche Verbindungen giebt, während sich das wasserfreie Chlorid in den Kohlenwasserstoffen löst. Darauf gründet sich das neue Verfahren der Reinigung.

Man versetzt zu diesem Zweck das zu reinigende Theeröl so lange mit rauchendem Zinnchlorid bis alle basischen Verbindungen gefällt sind, wozu gewöhnlich 60—100 Grm. für 5 Liter Theeröl nöthig sind. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und man kann daraus leicht die Basen, namentlich ziemliche Mengen Anilin gewinnen. Die überstehende Flüssigkeit wird destillirt bis in der Retorte nur noch eine stinkende kohlige Masse zurückbleibt, die bei weiterem Erhitzen viel Naphtalin liefert.

Ehe man zur fractionirten Destillation übergeht, schüttelt man die Kohlenwasserstoffe mit schwacher Lösung von kohlensaurem Natron zur Entfernung überschüssigen Zinnchlorids. Dadurch sinkt der Siedepunkt des Gemenges beträchtlich und es kann durch Destillation aus siedender gesättigter Kochsalzlösung noch Benzin ($\frac{1}{10}$ ja selbst $\frac{1}{6}$) aus dem Theeröl abgeschieden werden. Unterwirft man den Rest alsdann der fractionirten Destillation so geht auf's Neue Benzin über und man kann leicht bei nachfolgenden Temperaturen die folgenden Kohlenwasserstoffe sammeln:

Benzin	zwischen	80	und	86°
Toluen	„	110	„	114°
Xylen	„	126	„	130°
Neuer Kohlenwasserstoff	„	138	„	140°
Cumen	„	148	„	151°
Cymen	„	172	„	175°

Bei Rectification des zwischen 130 und 150° übergehenden Theils beobachtete ich mehrmals, dass das Thermometer bei ungefähr 140° stationär blieb, also zwischen dem Siedepunkt des Xylens und Cumens und es gelang mir aus ungefähr 15 Liter rohen Oelen 1 Liter eines bei 140° übergehenden flüssigen Kohlenwasserstoffes zu gewinnen, der bei neuer Destillation völlig zwischen 139 und 140° destillirte.

Nach dem Schütteln mit $\frac{1}{4}$ seines Volums concentrirter Schwefelsäure, welche sich noch etwas gelb färbt, Waschen mit alkalischem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Destilliren über wasserfreie Phosphorsäure, dann über Natrium zeigte der neue Kohlenwasserstoff einen constanten Siedepunkt zwischen 138 und 139. Als derselbe abermals über Natrium destillirt wurde, konnte ich ungefähr 900 C.C. eines zwischen 139 und 140° destillirenden Kohlenwasserstoffs sammeln.

Er ist stark lichtbrechend, vollkommen klar, der Geruch erinnert an den des Benzins oder besser an den des Toluens ist aber angenehmer. Der neue Kohlenwasserstoff unterscheidet sich ausser durch den constanten Siedepunkt auch noch durch andere Eigenschaften von den Homologen des Benzins.

XXIV.

Neuer Kohlenwaserstoff aus dem Steinkohlentheeröl.

Bei Destillation grosser Mengen Steinkohlentheeröls erhielt A. Naquet (Compt. rend. **59**, p. 199) ungefähr 2 Liter eines flüssigen Kohlenwasserstoffes, der zwischen 139,5 und 140,5° flüchtig war. Auch aus 6—7 Liter höher siedenden Producten konnte der Verf. durch einige wenige Rectificationen denselben Kohlenwasserstoff abscheiden.

Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

		C_9H_{12}	C_8H_{10}
C	90,25	90	90,56
H	10,02	10	9,44

Die Dampfdichte fand sich = 3,98 und 4,02; die Formel C_9H_{12} erfordert 4,14; C_8H_{10} = 3,66.

Der neue Kohlenwasserstoff hat daher die Formel C_9H_{12}.

Das Cumen, dessen Existenz von den meisten Chemikern im Steinkohlentheer angenommen wird, siedet bei 151°. Der Verf. suchte dasselbe aus dem über 141° siedenden Theil abzuscheiden, fand aber keine Spur darin. Er stellte deshalb ein vergleichendes Studium des neuen Kohlenwasserstoffes mit dem aus Cumensäure dargestellten Cumen an und suchte zunächst ob der neue Körper ein krystallinisches Alkaloid liefere. Zu dem Zwecke wurde das nitrirte Product aus ungefähr 50 Grm. Substanz mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium behandelt, wobei sich viel Schwefel abschied, dann der Alkohol im Wasserbad abdestillirt und dabei (die Hauptmasse ging verloren) wenigstens im abdestillirten Alkohol kleine Krystallnadeln beobachtet, so dass der Verf. nicht daran zweifelt, dass das entstehende Alkaloid krystallinisch ist.

Ferner liess der Verf. auf 1 Liter des Kohlenwasserstoffes Chlor einwirken, in der Hoffnung durch nachherige Behandlung mit alkoholischer Kalilösung die Säure $C_9H_{10}O_2$ zu erhalten; ebenso wie z. B. das Toluen unter denselben Umständen sehr leicht Benzoësäure liefert. Obwohl nun der

Chlorgehalt des rohen Products grösser war, als er dem dreifach gechlorten Derivat entspricht, gab alkoholisches Kali doch nicht die geringste Menge irgend einer Säure. Das Kali wirkt sehr lebhaft auf das Chlorderivat, es scheidet sich viel Chlorkalium ab, dennoch scheint aber das zwischen 140 und 150° übergegangene Product, obwohl es noch Chlor enthält, entweder ursprünglicher Kohlenwasserstoff zu sein, welcher der Wirkung des Chlors entgangen ist, oder regenerirter oder endlich ein neuer Kohlenwasserstoff. Zwischen 185 und 195° destillirte ein chlorirtes Product, ebenso zwischen 222 und 226° ein solches und endlich bleiben Flüssigkeiten zurück, die nicht mehr destilliren. Alle erwähnten Producte hatten aber wie die Analysen zeigten keine constante Zusammensetzung.

Der Verf. glaubt hiernach, dass das Chlor anfänglich durch Addition auf den neuen Kohlenwasserstoff gewirkt habe, wie diess z. B. bei Benzin der Fall ist und da es möglich ist, dass das alkoholische Kali die Resultate nur complicirter gemacht hat, so wird sich der Verf. bemühen, zunächst ein Chlorsubstitutionsproduct darzustellen, sowie eine grössere Menge des Alkaloids, um zu versuchen, ob durch Einwirkung von salpetriger Säure etwa der Alkohol $C_{9}H_{2}O$ oder ein damit isomerer Körper erhalten werden kann.

In Bezug hierauf theilen A. Béchamp und A. Moitessier (Compt. rend. t. 59, p 305) folgendes mit.

Béchamp habe die in vorstehender Abhandlung (p. 211) erwähnten Beobachtungen schon vor 2 Jahren der Akademie zu Montpellier mitgetheilt und durch die Worte: „der neue Kohlenwasserstoff unterscheide sich ausser durch den Siedepunkt auch noch durch andere Eigenschaften von den Homologen des Benzins“ doch jedenfalls genügend festgestellt, dass hier ein neues Carbür vorliegt.

Der neue Kohlenwasserstoff giebt denn auch mit rauchender Salpetersäure gleichzeitig zwei Nitroproducte, von welchen das eine in herrlichen prismatischen, gewöhnlich sehr grossen Nadeln von strohgelber Farbe krystallisirt, während das andere, welches selbst in Kochsalz und Eis

nicht erstarrt, eine gelbe, den übrigen Nitroproducten des Carbürs ähnliche Flüssigkeit bildet.

Das krystallisirbare Nitroproduct giebt bei Reduction mit Schwefelammonium oder essigsaurem Eisen eine Base, die leicht in sehr lebhaft glänzenden orangefarbenen prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Base giebt krystallisirbare Salze, wird durch Ammoniak daraus mit gelber Farbe gefällt (der Niederschag wird nicht krystallinisch) und giebt ein schwach gefärbtes aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat.

Das flüssige Nitroproduct liefert unter denselben Umständen eine flüssige Base, die gleichfalls krystallisirte Salze giebt.

Naquet spricht dagegen ganz unbestimmt von einem nitrirten Product und einer daraus durch Schwefelammonium entstehenden Base, von der die Verf. aber nie gesehen haben, dass sie im abdestillirten Alkohol enthalten ist, sondern sie bleibt immer bei dem Schwefel zurück.

Die Verf. wollen wegen der eigenthümlichen Wirkung der Salpetersäure erst später die Analyse des Carbürs mittheilen, soviel scheint ihnen aber ausser Zweifel zu sein, dass das krystallisirte Nitroproduct nicht Nitrocumen ist.

XXV.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls (Xylen).

Das Benzin und Toluen, die zwei ersten Glieder der Reihe C_nH_{2n-6} sind genau studirt; über das folgende Glied, das Xylen C_8H_{10} sind die Angaben aber sehr verschieden. So fand Church für den Siedepunkt 126,2°, H. Müller 140°. Nach Müller ist das Xylen dadurch charakterisirt, dass es sich sehr leicht in Trinitroxylen und dieses sich durch Schwefelwasserstoff in Nitrodiamidoxylen unwandeln lässt; letzteres ist eine zweiatomige Base, welche in prachtvollen rothen Nadeln krystallisirt. Diese Eigenschaft zeigt, dass das Xylen identisch ist mit dem von Bussenius und

Eisenstuck in dem Steinöl von Sehrde (Hannover) gefundenen Petrol (dies. Journ. **80**, 337).

Diese wiedersprechenden Angaben veranlassten F. Beilstein (Compt. rend. t. **59**, p. 236) in Wöhler's Laboratorium zu einer Untersuchung des Xylens, wodurch Müller's Beobachtungen vollständig bestätigt wurden. Bei der fractionirten Destillation einer ziemlichen Menge Steinkohlentheeröl zeigte sich, dass das Thermometer stationär blieb bei 82° (Benzin), 111° (Toluen) und bei 141° (Xylen). Man kann auf solche Weise eine grosse Menge Xylen sammeln; dasselbe ist aber noch von einer kleinen Menge eines Kohlenwasserstoffes begleitet, welcher der Reihe C_nH_{2n+2} anzugehören scheint und von welchem man es durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure trennt, in welcher sich nur das Xylen löst. Der Verf. erinnert dabei daran, dass Mansfield, Ritthausen und Hilkenkamp fast dieselben stationären Punkte bei Destillation des Steinkohlentheers beobachtet haben, dass sie aber aus ihren Beobachtungen andere Schlüsse zogen.

Mit dem auf beschriebene Art dargestellten Xylen wurden folgende Versuche gemacht.

Es verbindet sich sehr leicht mit rauchender Schwefelsäure zu *Xylen-Schwefelsäure*, von welcher nachfolgende Salze untersucht wurden: $C_8H_9Ba\,SO_3$; $C_8H_9Ca\,SO_3$; $C_8H_9Pb\,SO_3$; $C_8H_9Cu\,SO_3$.

Die freie Xylenschwefelsäure zersetzt sich bei der Destillation und liefert reines Xylen. Dasselbe siedet bei 139° und hat genau die Formel C_8H_{10}.

Der von Béchamp (siehe vorstehende Abhandlung) beschriebene bei 139—140° siedende Kohlenwasserstoff ist nichts anderes als reines Xylen. Die zwischen 126 und 130° destillirende Flüssigkeit, welche Béchamp für Xylen hielt, ist ein Gemenge, welches durch neue Destillationen in Toluen bei 111° und in Xylen bei 139° siedend getrennt werden kann (vergl. Naquet's Angaben).

Das Xylen oxydirt sich leicht bei anhaltendem Kochen mit Kalibichromat und Schwefelsäure zu Terephtalsäure:

$$C_8H_{10} + O_6 = C_8H_6O_4 + 2H_2O.$$

Brom wirkt lebhaft auf dasselbe ein und giebt bromirtes Xylen, C_8H_9Br, welches unter geringer Zersetzung bei 212° siedet.

Rauchende Salpetersäure giebt damit 3 nitrirte Producte. Das Mononitroxylen ist flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig; das Dinitroxylen schmilzt bei 93°, das Trinitroxylen bei 175°, und beide werden leicht krystallisirt erhalten. Aus dem Trinitroxylen entstehen zwei Verbindungen: $C_8H_7(NO_2)_2(NH_2)$ und $C_8H_7(NO_2)(NH_2)_2$; die letztere krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln.

XXVI.

Ueber das Valylen, einen neuen Kohlenwasserstoff.

Von

E. Reboul.

(Compt. rend. t. **60**, p. 803.)

Das rohe Bromür des Valerylens (ein Gemisch von Di- und Tetrabromür) wird von alkoholischer Kalilösung lebhaft angegriffen und giebt damit eine ziemlich grosse Anzahl von Producten. Destillirt man dieselben aus dem Zersetzungsgefäss im Oelbade bis zur Trockne ab, so scheidet Wasser aus dem Destillat ein schweres Oel aus, welches durch fractionirte Destillation in folgende Producte getrennt werden kann:

1) In eine gegen 170—175° siedende Flüssigkeit, die fast ganz aus Valerylendibromür, $C_{10}H_8Br_2$, besteht, das gemengt ist mit einer kleinen Menge eines Körpers, $C_{10}H_8Br(C_4H_5O_2)$, welcher durch Substitution von Oxäthyl an Stelle eines Atoms Brom entsteht. Es ist das am reichlichsten auftretende Product.

2) In eine bei 125—130° siedende Flüssigkeit, die sich theilweise verändert und bromirtes Valerylen, $C_{10}H_7Br$, ist.

3) In eine kleine Menge einer leicht beweglichen bei 40—50° übergehenden Flüssigkeit. Diess ist der neue Koh-

lenwasserstoff *Valylen*, $C_{10}H_6$, gemischt mit einer gewissen Menge Valerylen.

Die ziemlich complexe Reaction kann daher so erklärt werden: Das Valerylentetrabromür*), $C_{10}H_8Br_4$, verliert durch das Kali Br_2 und wird zu Dibromür. Dieses wird dann im weiteren Verlauf auf drei verschiedene Arten zersetzt. Das alkoholische Kali entzieht ihm die Hälfte oder die ganze Menge seines Broms in Form von Bromwasserstoffsäure und wandelt es in bromirtes Valerylen und in Valylen um:

$$C_{10}H_8Br_2 - HBr = \underset{\text{Brom. Valerylen.}}{C_{10}H_7Br}. \qquad C_{10}H_8Br_2 - 2HBr = \underset{\text{Valylen.}}{C_{10}H_4}.$$

Während es durch einfachen Verlust von Br_2 in Valerylen übergeht:

$$C_{10}H_8Br - Br_2 = \underset{\text{Valerylen.}}{C_{10}H_8}.$$

Endlich treten auch die Elemente des Alkohols mit in die Reaction ein, indem 1 oder 2 At. Brom durch das Residuum $C_4H_5O_2$ ersetzt werden. Ich werde später auf die dadurch entstehenden Producte zurückkommen.

Bromirtes Valerylen, $C_{10}H_7Br$, ist die bei 125—130° siedende Flüssigkeit. Es zersetzt sich theilweise bei der Destillation und verändert sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, indem es gelb wird. Wird es vorsichtig mit Brom in einer Kältemischung behandelt, so wandelt es sich in ein Gemenge von Di- und Tetrabromür um.

Mit alkoholischem Kupferchlorür geschüttelt wird es augenblicklich zu einem dunkelgelben festen Körper:

$$C_{10}H_7Br + 2Cu_2O = C_{10}H_5Cu_2 + Cu_2Br + 2HO.$$

Die Verbindung $C_{10}H_5Cu_2$ hält veränderliche Mengen von Kupferoxydul und Kupferbromür zurück.

Die Reaction ist also ganz verschieden von der beim bromirten Acetylen beobachteten; während dieses Kupferacetylür C_4HCu_2 giebt, liefert das homologe bromirte Valerylen nicht die Kupferverbindung des Valerylens, sondern die des Valylens, welches sich durch ein minus von 2H von dem Valerylen unterscheidet.

*) Reines Tetrabromür giebt dieselben Producte wie das rohe Bromür.

Kupfervalylür und *Valylen.* Dieselbe gelbe Verbindung entsteht auch durch directe Wirkung von ammoniakalischem Kupferchlorür auf unreines Valylen wie man es als flüchtiges Product bei Einwirkung von Kali auf Valerylenbromür erhält (siehe 3). Auch das alkoholische Wasser, welches das rohe Product bedeckt und wegen seines Alkoholgehaltes eine gewisse Menge Valylen und besonders bromirtes Valerylen gelöst enthält, giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben voluminösen Niederschlag.

Dieser gelbe Körper, in seiner Farbe ähnlich dem Dreifach-Schwefelarsenik, wird rasch durch Decantation mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, bis die Waschwasser fast farblos sind, dann mit ein wenig Alkohol behandelt und endlich getrocknet. Er nähert sich dann hinsichtlich seiner Eigenschaften und seiner Zusammensetzung seinen Analogen aus der höheren Reihe, d. h. den Kupferderivaten des Acetylen und Allylen. Beim Erhitzen zersetzt er sich rasch unter Bildung eines reichlichen kohligen Rückstandes; Brom zersetzt ihn unter Flammenerscheinung und rauchende Salpetersäure unter Entzündung. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_5Cu_2$ ausgedrückt; er ist aber mit verschiedenen Mengen von Kupferoxydul und Kupferbromür oder -chlorür verbunden, je nachdem man ihn aus bromirtem Valerylen oder aus Valylen und ammoniakalischer Kupferlösung darstellt. So gab die Analyse eines dieser Producte Zahlen, welche ziemlich mit der Formel übereinstimmen: $C_{10}H_5Cu_2 + (\frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}Cu_2Br)$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	30,3	30,0
H	2,8	2,5
Cu	54,0	55,5
Br	10,3	10,0
O	2,6	2,0
	100,0	100,0

Ammoniakalisches salpetersaures Silber lieferte eine weisse Verbindung, ähnlich der Kupferverbindung und sich wie diese in der Wärme und gegen Brom verhaltend.

Die Eigenschaft, 1 At. Wasserstoff gegen Cu_2 oder Ag auszutauschen charakterisirt daher die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$ nicht, weil einerseits das Valerylen, ein Glied dieser Reihe, diese Eigenschaft nicht besitzt, während

sie andererseits das Valylen, welches der nierigeren Reihe $C_{2n}H_{2n-4}$ angehört, zeigt.

Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss giebt das Kupfervalylür den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_6$. Die Zersetzung wird in einem kleinen Ballon, der in siedendem Wasser steht, vorgenommen und der flüchtige Kohlenwasserstoff in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, bis ein wenig Wasser mit überzugehen beginnt. Es bleibt alsdann im Ballon eine halbflüssige Masse. Erhitzt man diese während einiger Augenblicke zum Kochen, so geht mit Wasser eine chlorirte Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser und wahrscheinlich ein Gemenge von Valylenhydrochloraten ist; im Ballon bleibt alsdann eine harzige in Aether lösliche Substanz.

Das zuerst erhaltene Valylen ist ein leichter, beweglicher Kohlenwasserstoff, welcher gegen 50° siedet und nach Knoblauch und Blausäure riecht. Es ist sechsatomig, d. h. das Maximum seiner Sättigungscapacität wird durch 6 Einheiten repräsentirt. Lässt man nämlich in abgekühltes Valylen tropfenweise Brom fallen, so bildet sich unter Wärmeentwickelung eine krystallinische Masse, durchdrungen von einer dicken Flüssigkeit. Der feste krystallisirte Körper ist Valylenhexabromür, $C_{10}H_6Br_6$. 0,244 Grm. gaben 0,500 AgBr = 87,2 Br (berechnet 87,9 Br). Der flüssige Körper ist ein Gemenge von Hexa-, Tetra- und vielleicht auch von Dibromür.

XXVII.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}.

Von

Prof. **A. Bauer.**

(Aus d 51. Bde. d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

In der Absicht, das gebromte Diamylen $C_{10}H_{19}Br$ darzustellen, studirte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetznatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$),

dessen Bereitungsmethode und Eigenschaften ich früher*) angegeben habe. Die Reaction der Natronlösung auf das genannte Bromür ist sehr energisch und von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet, erstreckt sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, blos auf ein Molekül Bromwasserstoff des Diamylenbromürs, sondern es werden sofort beide Atome Brom als Bromwasserstoff der Verbindung entzogen und ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ gebildet.

Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung: $C_{10}H_{20}Br_2 + 2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2NaBr + 2H_2O + C_{10}H_{18}$.

Der neue Kohlenwasserstoff gehört offenbar in die *Acetylenreihe* und steht zum Diamylen in demselben Verhältnisse, in welchem das von Reboul**) entdeckte Valerylen zum Amylen steht. So wie ferner das Acetylen zur Essigsäure und das Valerylen zur Valeriansäure, so verhält sich der neue Kohlenwasserstoff zur Rutinsäure und um auf letztere durch die folgende Zusammenstellung veranschaulichte Beziehungen aufmerksam zu machen, schlage ich vor, den neuen Kohlenwasserstoff *Rutylen* zu nennen.

C_2H_3O	C_2H_4	C_2H_2
(Acetyl)	(Aethylen)	(Acetylen)
C_5H_9O	C_5H_{10}	C_5H_8
(Valeryl)	(Amylen)	(Valerylen)
$C_{10}H_{19}O$	$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{18}$
(Rutyl)	(Diamylen)	(Rutylen)

Uebrigens steht das Rutylen zur *Campholsäure*, seiner Zusammensetzung nach, in einer ähnlichen Beziehung wie das damit homologe Crotonylen zur Crotonsäure.

C_4H_6	$C_4H_6O_2$
(Crotonylen)	(Crotonsäure)
$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{18}O_2$
(Rutylen)	(Campholsäure)

Es könnte mit Rücksicht auf diese Beziehung für den neuen Kohlenwasserstoff wohl auch der Name Campholen gewählt werden.

---

*) Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. **43**, 87 u. **45**, 266; dies. Journ. **84**, 270.

) Dies. Journ. **92, 414.

Das Rutylen ist dem Sebacin*), Camphin**) und dem Hydrür des Radicals vom Borneocampher***) *isomer*.

Namentlich aber scheint es in sehr nahen Beziehungen zu dem gleichfalls isomeren *Menthen*†) zu stehen, und es muss späteren vergleichenden Untersuchungen vorbehalten bleiben zu zeigen, ob Rutylen wirklich nur isomer oder *identisch* mit Menthen ist.

Um das Rutylen zu bereiten, wurde das Diamylenbromür, welches durch die Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Diamylen erhalten war, so lange partienweise mit alkoholischer Natronlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch war. Es waren hierzu auf 1 Mol. Diamylenbromür *nahezu* 2 Mol. Aetznatron erforderlich.

Hierauf wurde die Lösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wobei unter erneuerter Abscheidung von Bromnatrium die alkalische Reaction wieder abnahm. Die Flüssigkeit wurde nun durch Filtration von entstandenem Bromnatrium getrennt, im Oelbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser gefällt, wobei sich eine leichtere und grösstentheils aus dem neuen Kohlenwasserstoff bestehende ölartige Flüssigkeit abschied, welche indessen noch bromhaltig war und trotzdem dieselbe getrennt und durch 36 Stunden mit concentrirter alkoholischer Natronlösung im Wasserbade und sogar schliesslich im Oelbade durch mehrere Stunden auf 140° C. erhitzt wurde, so war es dennoch nicht möglich, dieselbe völlig von Brom zu befreien.

Schliesslich wurde die auf die eben angedeutete Weise mit Natron behandelte Flüssigkeit noch mit einigen Stückchen Natrium erhitzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmasse ging bei 145—160° C. über, das Thermometer stieg übrigens rasch auf 180—200° C., jedoch waren die höher siedenden Theile die bromreicheren, und es wurden daher die flüchtigen Partien einer wiederholten

*) Ann. der Chem. u. Pharm. **41**, 110; **103**, 184.

) Claus, Ann. der Chem. u. Pharm. **44.

***) Kekulé, Lehrb. der organ. Chem. **2**, 440.

†) Compt. rend. 1838. (Walter). — Oppenheim, dies. Journ. **89**, 184.

Destillation unterworfen, und daraus ein bei 148—154° C. siedender Theil behufs der Vornahme von Analysen und der Dampfdichtenbestimmung abgesondert.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2228 Grm. Substanz gaben 0,7028 Grm. Kohlensäure und 0,2801 Grm. Wasser. 100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
Wasserstoff	13,9	C_{10}	= 86,95
Kohlenstoff	86,0	H_{18}	= 13,03
			100,00

Die Zahlen stimmen, wie man sieht, nur annähernd mit den für die Formel $C_{10}H_{18}$ berechneten überein, und diess war auch bei allen anderen mit Substanzen von verschiedenen Bereitungen vorgenommenen Analysen der Fall, und rührt, wie die nähere Untersuchung gelehrt hat, von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung der Substanz mit einer Bromverbindung her, welche höchst wahrscheinlich in Folge eines secundären Processes bei Einwirkung des Broms auf das *Diamylen* entsteht.

Die nach der Methode von Dumas vorgenommene Dampfdichtenbestimmung ergab folgende Resultate:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons = 90,9173
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons = 91,6604

Temperatur der Wage	23° C.
Temperatur beim Zuschmelzen	195° C.
Capacität des Ballons	318 C.C.
Barometerstand	743 Mm.
Zurückgebliebenes Luftvolum	10,7 C.C.

Aus diesen Daten berechnet sich als Dampfdichte die Zahl 4,843. Für die Formel $C_{10}H_{18}$ dagegen wurde die Dampfdichte 4,778 berechnet.

Das *Rutylen* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Terpentinöl erinnernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in concentrirtem Alkohol und in Aether. Es siedet bei etwa 150° C. und ist leichter als Wasser.

Mit Brom verbindet sich dasselbe ähnlich wie Amylen und Diamylen unter lebhafter Temperaturerhöhung so, dass jeder Tropfen Brom sich mit demselben unter Zischen ver-

einigt, und wenn die Reaction nicht in einem gut auf etwa — 15° C. gekühlten Gefäss erfolgt, so tritt sofort Entwickelung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Kohle ein. Die Verbindung, welche sich bildet, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Br_2$. (Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat: 0,173 Grm. Substanz lieferten 0,222 Grm. Bromsilber gleich 0,0944 Grm. Brom, was 54,5 p.C. entspricht. Die obige Formel verlangt 53,69 p.C. Brom.)

Das Rutylenbromid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von Kohle von selbst, es kann daher auch nicht der Destillation unterworfen werden, ohne dass es dadurch vollständig zersetzt würde.

Das Rutylenbromid wirkt heftig und unter Bildung von Bromsilber auf trocknes essigsaures Silberoxyd ein, ebenso wird es rasch von weingeistiger Natronlösung zerlegt, und zwar bildet sich höchst wahrscheinlich bei beiden Processen ein in die Reihe der Terpene gehöriger Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Das zu der vorstehenden Arbeit nothwendige Diamylen wurde von einem hiesigen Fabrikanten, Herrn J. Hartmann, in ziemlich grossem Maasstabe, und zwar aus Amylen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass ich diese Umwandlung von Amylen in Diamylen unter dem Einflusse von Schwefelsäure oder Chlorzink sowie überhaupt die Entstehung der Polyamylene aus Amylen schon im Jahre 1861 entdeckt und in einem Aufsatze*), betitelt: „Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen" veröffentlicht habe. Herr M. Berthelot hat jedoch später und zwar im Jahre 1863 in den Comptes rendus**) der Pariser Akademie eine Abhandlung über polymere Körper veröffentlicht, in welcher er genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene als

*) Sitzungsber. der Kais. Akad. **44**. 2. Abth 87. Im Auszuge: Répertoire de Chimie pure. **4**, 110. Ann. de Chim. et de Phys. [3.] **63**, 465; dies. Journ. **84**, 261.

) Bd. **56, p. 1242; diess Journ. **92**, 290.

neu publicirt, die ich zwei Jahre früher beschrieben hatte. Ich muss annehmen, dass Herrn Berthelot meine Arbeit theilweise unbekannt geblieben ist, und begnüge mich damit, diesen Irrthum hiermit zu berichtigen, um meine Priorität zu wahren.

XXVIII.
Ueber das Kreosot.

Von
Dr. **A. E. Hofmann.**

(Im Auszuge aus der nicht in den Buchhandel gekommenen Dissertation des Verf. „Ueber das Kreosot und seine Zersetzungsproducte".)

Unter den Zersetzungsproducten des Kreosots ist vorzüglich ein chlorhaltiges, das Hexachlorxylon, welches von v. Gorup-Besanez entdeckt wurde, von Wichtigkeit. Bei seiner Darstellung lag die grösste Schwierigkeit darin, mir ein von Phenylsäure völlig freies Kreosot zu verschaffen, und benutzte ich deshalb, wie v. Gorup-Besanez angiebt, nur aus Buchenholztheer bereitetes. Obgleich ich nun selbiges von vier verschiedenen Quellen, nämlich von Gehe, Trommsdorff, Dr. Lampe und Klaus zu Nürnberg bezog, so fand ich doch nur letzteres scheinbar frei von Phenylsäure, indem es mit Eisenchloridlösung nicht eine blaue Färbung gab, sondern eine gelbbraune. Nach von Gorup-Besanez dürfte Buchenholztheer-Kreosot nie Phenylsäure enthalten, wohl aber aus Steinkohlentheer bereitetes. Trotzdem aber konnte ich nicht vermuthen, dass genannte Häuser mir kein ächtes Buchenholztheer-Kreosot gegeben hätten, da selbige mir für dessen Reinheit garantirten. Dieses Verhalten war die Veranlassung, mich genauer mit dem Kreosot zu beschäftigen und die Arbeit, aus welcher das Folgende einige Resultate enthält, im Laboratorio des Herrn Prof. Erdmann zu vollenden.

Die Ansichten der Chemiker über das von Reichenbach entdeckte und zuerst 1831 beschriebene Kreosot mussten sehr modificirt werden durch die Entdeckung der

Carbolsäure von Runge und besonders der Phenylsäure (1841) von Laurent, welche beide so viel Aehnlichkeit mit dem Kreosot zeigten, dass man sie im Allgemeinen alle Drei für identisch hielt, und das Kreosot nur als eine unreine Phenylsäure betrachtete. Wirklich zeigte sich auch bei späteren Untersuchungen, dass alles im Steinkohlentheer, im Bibergeil, im Harn u. s. w. gefundene Kreosot nichts anderes als Phenylsäure sei. Völckel aber und vorzüglich v. Gorup-Besanez suchten in mehreren Abhandlungen zu beweisen, dass dennoch ein von der Phenylsäure ganz verschiedenes Product, das eigentliche Kreosot existire, welches sich jedoch nur im Holztheer, am reinsten in dem des Buchenholzes fände. Das im Handel vorkommende Product sei aber meist aus Steinkohlentheer bereitet, und in Folge dessen nur unreine Phenylsäure. Dass jedoch selbst das aus Buchenholztheer bereitete Kreosot nichts weiter als noch etwas unreine Phenylsäure ist, glaube ich durch meine Versuche vollständig beweisen zu können.

Als Leitfaden für meine Untersuchungen benutzte ich vorzüglich die beiden Abhandlungen von v. Gorup-Besanez (Ann. der Chem. und Pharm. **86**, 223 und **96**, 39), da Ettling und Völckel (Ann. d. Chem. **86**, 66) nur Elementaranalysen dieses Körpers machten, ohne aber sonst die Existenz desselben durch Darstellung von Zersetzungsproducten nachzuweisen. Es stimmten aber weder die von den Dreien dazu verwendeten Materialien, noch deren Analysen unter einander überein. Ich werde nun vorzüglich alle die Eigenschaften anführen, die v. Gorup-Besanez als besonders charakteristisch für das Kreosot angiebt.

Ich reinigte mein Kreosot nach v. Gorup-Besanez durch Destillation und benutzte nur solches, welches erst bei 203° C. anfing überzugehen. Ein eigenthümliches Verhalten, welches mir hierbei auffiel, und was auch schon v. Gorup-Besanez und Völckel beobachtet hatten, ohne darauf Werth zu legen, war das fortwährende Steigen des Thermometers bis auf 208° C. und höher während der Destillation und des ruhigen Siedens des Kreosots. Es ist diess ein Verhalten, welches unbedingt darauf schliessen lässt, dass der Körper noch nicht ganz rein sein könne, da

doch ein völlig reiner Körper stets bei gleichem Drucke ein und denselben Siedepunkt zeigt. Es war aber auch nicht möglich durch fractionirte Destillation eine constantere Flüssigkeit zu erhalten, und ich begnügte mich deshalb wie v. Gorup-Besanez mit diesem so gereinigten Kreosot meine Versuche anzustellen.

Die übrigen physikalischen Eigenschaften, als Geruch, Geschmack u. s. w. stimmten ganz genau mit den von v. Gorup-Besanez angegebenen überein; nur das specifische Gewicht fand ich etwas grösser, fast gleich wie Völckel, nämlich = 1,075 bei 11° C. (Völckel = 1,076 bei 15,5° C., v. Gorup-Besanez = 1,040 bei 11,5° C.), was sich also schon mehr dem specifischen Gewicht der Phenylsäure nähert, welche 1,065 bei 18° C. zeigt. In Wasser war es wenig, leicht aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Von gewöhnlicher Essigsäure wurde es vollständig gelöst, sowie auch von *sehr verdünnter* wässriger Aetzkalilösung, die selbst nach längerem Stehen kein ätherisches Oel mehr abschied, was darauf deutete, dass es sehr rein war. Das von v. Gorup-Besanez zuerst dargestellte löste sich nicht völlig in gewöhnlicher Essigsäure, erst das, welches er später durch Reinigen mit concentrirter Kalilauge gewann.

In *Ammoniak* löst sich dasselbe leicht auf, beim Erwärmen aber entweicht alles Ammoniak wieder, wobei sich das Kreosot stark braun färbt. *Salpetersaures Silberoxyd* damit erwärmt, wurde zu einem Silberspiegel reducirt.

Concentrirte Schwefelsäure mischte sich in jedem Verhältnisse mit dem Kreosot, jedoch entstand dabei eine bedeutende Erwärmung und die Flüssigkeit färbte sich ganz dunkelroth. Beim Vermischen mit Wasser schied sich das Kreosot wieder in Tropfen auf der Flüssigkeit ab.

Diese eben angeführten Eigenschaften stimmen auch nach den Beobachtungen von v. Gorup-Besanez völlig mit denen der Phenylsäure überein, mit Ausnahme des Siedepunktes, dessen ich am Anfange gedachte. Ich habe sie auch deshalb in aller Kürze zusammengestellt.

Verschieden aber fand v. Gorup-Besanez das Verhalten des Aggregatzustandes, denn es wollte ihm unter keiner

Bedingung gelingen, selbst bei Anwendung grosser Kälte, sein Kreosot in Krystallen zu erhalten. Wie schwierig es ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich selbst erfahren, da die geringste Quantität Wasser das Krystallisiren verhindert.

Hält man deshalb beim Destilliren nicht sorgfältig die Luft ab, so zieht es sogleich Feuchtigkeit an, und es entstehen gar keine Krystalle. Dennoch ist es mir gelungen, solche zu erhalten, indem ich ein Glas mit Kreosot und Stücken von Chlorcalcium anfüllte und gut verkorkte. Nach mehrtägigem Stehen war der grösste Theil des Kreosots zu einer Krystallmasse erstarrt, die alle Eigenschaften der Phenylsäure zeigte. Die Reaction auf einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahne, habe ich gar nicht versucht, da sie, wie R. Wagner (dies. Journ. **52**, 451) richtig bemerkt, nur eine unzuverlässige ist, was auch selbst v. Gorup-Besanez zugiebt.

Als wichtigstes Erkennungsmittel stellt aber v. Gorup-Besanez das *Eisenchlorid* hin. Dieses soll mit wässriger Phenylsäurelösung eine überaus schöne, blaue Farbe geben, die sich lange Zeit hält, nicht aber mit Kreosot. Ich habe diess nun zu verschiedenen Malen mit verschiedenen Proben versucht und auch gefunden, dass diese Reaction gut gelingt, wenn man *ganz reine* Phenylsäure hat. Ich konnte solche blaue Lösungen mehrere Tage hindurch aufheben, ohne dass sie sich veränderten. Ist jedoch die Phenylsäure nur im geringsten mit anderen Producten verunreinigt, so ist die Farbe mehr grünlich-blau, und wird nach und nach ganz gelbbraun bis missfarbig, was ich selbst noch an Phenylsäurekrystallen bemerkt habe, die ich hierzu verwendete. Bei dem käuflichen Kreosot tritt nun das Gelbbraun oft so schnell ein, dass man die anfangs eintretende blaue Farbe nicht selten ganz übersieht und so sich täuscht. Ich kann deshalb nicht umhin, auch diese Reaction als eine unzuverlässige zu bezeichnen, wie überhaupt Reactionen, die sich lediglich auf Färbungen von Flüssigkeiten beschränken. Denn gerade das *Nicht*-Eintreten der blauen Färbung von meinem Buchenholztheerkreosot liess mich anfangs vermuthen, ehe ich weitere Versuche anstellte, dass ich wirklich

den Körper hätte, welchen v. Gorup-Besanez mit Kreosot bezeichnete. Dass jedoch auch dieses Kreosot nichts Anderes war als Phenylsäure, lehrten mich bald verschiedene Resultate, die ich bei meinen Arbeiten erhielt, vorzüglich die chlorhaltigen Zersetzungsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Weder mit Kali noch mit Natron konnte v. Gorup-Besanez krystallinische Verbindungen erhalten, was mich nicht sehr wundert, da es mir anfangs auch so ging. Löste ich z. B. Kreosot in Kalilauge, so war es mir weder möglich durch Verdampfen, noch unter dem Exsiccator Krystalle zu erhalten. Ebenso bekam ich, wenn ich festes Kalihydrat in Kreosot löste, nur eine äusserst dicke Flüssigkeit. Nahm ich jedoch eine ganz gesättigte Lösung von Aetzkali in warmem Wasser und erhitzte hiermit das Kreosot, so bildete sich nach dem Erkalten eine grosse Menge perlmutterglänzender Blättchen in der Flüssigkeit. Ich habe dann den Versuch öfter wiederholt und stets dasselbe Resultat erhalten, mitunter sogar erstarrte die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Man ersieht hieraus, dass also eine bestimmte Menge Wasser dazu nöthig ist, damit sich die Krystalle von phenylsaurem Kali bilden können, aus denen sich durch Salzsäure die Phenylsäure wieder ausscheiden lässt.

Nicht so glücklich war ich mit den Versuchen über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Kreosot. Ich nahm hierzu anstatt des Kalium metallisches Natrium, welches mir gerade zu Gebote stand, da ich vermuthete, dass die Wirkung beider gleich sein müsste. Auch Reichenbach hatte mit Natron lange spiessige Nadeln erhalten. Ich konnte jedoch auf keinerlei Weise krystallinische Verbindungen erzielen.

Brachte ich blos metallisches Natrium mit Kreosot zusammen, so war die Einwirkung nur eine sehr schwache und langsame, so dass ich mich genöthigt sah, die Masse etwas zu erwärmen und zwar so weit, bis das Natrium anfing zu schmelzen. Es erfolgte dann bei dieser Temperatur unter Wasserstoffgasentwickelung und Entweichung von Kreosotdämpfen eine stürmische Einwirkung, und eine grosse

Menge von Natrium wurde hierbei gelöst. Nach dem Erkalten stellte das Ganze eine schwarzbraune, harzige Masse dar, die sich in wenig Wasser beim Erwärmen mit trüber Farbe löste, auf Zusatz von mehr Wasser aber ein braunes, flüssiges Harz abschied, während die darüber stehende klare Flüssigkeit schön violett gefärbt war und stark nach Kreosot roch und schmeckte.

Das beim Behandeln mit Wasser hinterbliebene braune Harz war in Weingeist völlig löslich, in Aether nur theilweise, ebenso löste es sich in Kalilauge mit brauner Farbe unter Zurücklassung schwarzer Flöckchen. Einen kleinen Theil desselben, nachdem ich ihn gut ausgewaschen, verbrannte ich im Glühschälchen, um zu sehen, ob das Harz Natron enthielt, was auch wirklich der Fall war, jedoch war die Menge des kohlensauren Natrons, welche hinterblieb, nicht bedeutend.

Ich untersuchte nun die violette Flüssigkeit, welche hauptsächlich das Natronsalz enthalten musste. Sie reagirte auf Curcumapapier alkalisch, und mit Säuren versetzt, brauste sie etwas auf von entweichender Kohlensäure, so dass also etwas kohlensaures Natron mit darunter war. Mit mehr Wasser verdünnt, schied sich aber nichts weiter aus. Ich versuchte hierauf aus der Flüssigkeit Krystalle zu erhalten, was mir aber unmöglich war, denn selbst beim vorsichtigsten Abdampfen im Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit und es entwichen neben Wasser auch kreosotartige Dämpfe. Ebenso hinterblieb auch unter dem Exsiccator nur eine harzig-bröckliche Masse, in der selbst unter dem Mikroskop keine Kryställchen zu erblicken waren. Ich musste deshalb versuchen, die Säure mit anderen Basen zu verbinden, welche in Wasser unlösliche Salze darstellten, und wandte ich zu diesem Zwecke folgende Reagentien an, nachdem ich zuvor alle Mal die Flüssigkeit vorsichtig mit der entsprechenden Säure neutralisirt hatte, um keine kohlensauren Metalloxyde mit in die Niederschläge zu bekommen.

Schwefelsaures Kupferoxyd gab einen graubraunen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löste, nach einigem Stehen aber kleine rothe Oeltröpfchen ausschied.

Chlorbaryum einen dunkelvioletten Niederschlag, in Salpeter- oder Salzsäure mit hellrother Farbe löslich, dann aber ebenfalls kleine Oeltröpfchen ausscheidend.

Neutrales essigsaures Bleioxyd einen sehr voluminösen, weisslich-blaugrauen Niederschlag, der mit Salpetersäure versetzt, sich, wie beim Chlorbaryum angegeben, verhielt. Es erfolgte hierdurch die vollständigste Fällung. Kochte ich den Niederschlag mit Wasser, so verschwand er fast vollständig, und es blieb selbst nach dem Erkalten nur eine geringe Menge eines schwarzbraunen Pulvers auf dem Boden.

Salpetersaures Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der weder in Ammoniak noch in Salpetersäure völlig löslich ist, Nach längerem Stehen desselben, oder noch schneller beim Kochen, wird das Silber reducirt und man bekommt einen Silberspiegel.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte noch der Chlorbaryumniederschlag. Wurde dieser nämlich mit destillirtem Wasser ausgewaschen, so löste er sich nach und nach mit violetter Farbe wieder auf, so dass man ihn von anhängendem Chlorbaryum gar nicht befreien konnte.

Obgleich ich nun zu obigem Versuche mit Natrium über ein viertel Pfund Kreosot genommen hatte, so waren die Niederschläge, die ich mit der wässrigen Flüssigkeit bekommen hatte, dennoch so gering, dass sie mit Ausnahme des Blei- und Silberoxydsalzes nicht einmal zu einer Elementaranalyse reichten. Letzteres aber konnte ich deshalb nicht benutzen, weil der grösste Theil des Silbers reducirt war.

Das Bleisalz entwässerte ich unter dem Exsiccator, da ich befürchtete, dass es sich beim Erwärmen auf 100° zersetzen möchte, denn, wie ich schon oben bemerkte, zersetzte sich der Niederschlag beim Erhitzen mit Wasser, noch ehe dasselbe anfing zu kochen. Die so entwässerte Substanz theilte ich in zwei Theile, den einen 0,62325 Grm. verbrannte ich mit Kupferoxyd, den anderen 0,5875 Grm. blos in einem Glühschälchen, um den Bleioxydgehalt zu bestimmen.

Die 0,62325 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

0,756 Grm. Kohlensäure = 0,20619 Kohlenstoff.
0,167 Grm. Wasser = 0,01856 Wasserstoff.

Die 0,5875 Grm., im Glühschälchen verbrannt, hinterliessen 0,2829 Bleioxyd. Diess entspricht zusammen an Procenten:

48,15	p.C.	PbO
33,08	„	C
2,98	„	H
15,79	„	O
100,00	p.C.	

Wollte man nun annehmen, dass diess ein neutrales Salz gewesen sei, so würde sich hieraus etwa folgende Formel ergeben:

$$PbO.C_{12}H_7O_4.$$

Aus diesen Beobachtungen dürfte wohl hervorgehen, dass durch die Einwirkung des Natriums bei dieser hohen Temperatur ein grosser Theil des Kreosots zersetzt wird und das Harz bildet; der übrige unzersetzte Theil aber sich mit dem gebildeten Natron, welches mit noch etwas freiem kohlensauren Natron in die Lösung übergeht, verbindet. Letzteres bewirkt möglicherweise, dass sich eine kleine Menge des Harzes mit in dem Wasser löst, wodurch jedenfalls die violette Farbe und die tingirten Niederschläge entstehen. Dass aber das Natronsalz nichts anderes als phenylsaures Natron ist, beweist uns die Eigenschaft, Silbersalz zu reduciren, sowie die grosse Aehnlichkeit meines Bleiniederschlages mit dem, welchen v. Gorup-Besanez und Völckel aus reinem Kreosot mit Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd erhielten. Der meinige enthielt aber nur 48,15 p.C. Bleioxyd (viel weniger als v. Gorup-Besanez und Völckel erhielten), da er aus ganz neutralen Lösungen gefällt war. Nehmen wir nun an, dass das Kreosot nur Phenylsäure ist, so stimmt diess genau mit meiner berechneten Formel überein, denn phenylsaures Bleioxyd müsste die Formel $= PbO, C_{12}H_5O$ haben; das meinige zeigte genau denselben Kohlenstoffgehalt, wohl aber etwas Wasserstoff und Sauerstoff mehr, was von anhängendem Wasser herrührte. Letzteres konnte ich aber nicht wegbringen, da sich das Bleisalz sehr leicht beim Trocknen zer-

setzt, wie auch schon v. Gorup-Besanez (Ann. der Chem. **96**, 54 u. 55) beobachtet hat. Dass ich keine Krystalle von phenylsaurem Natron erhalten konnte, war Folge des vielen Wassers, welches ich anwenden musste, um das Harz von dem Salze zu trennen, durch Abdampfen aber kann man, wie ich schon früher nachwies, die phenylsauren Salze nicht zum Krystallisiren bringen. Versetzte ich aber die wässrige Flüssigkeit direct mit Säuren, so schied sich alle Phenylsäure in gefärbten Tröpfchen ab.

Ich stellte nun noch zwei Versuche mit Oxalsäure und Salpetersäure an.

Krystallisirte *Oxalsäure* löste sich in kochendem Kreosot in ziemlicher Menge auf, beim Erkalten erstarrte dann die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der in Alkohol löslich war, sich mit Wasser aber wieder zu Oxalsäure und Kreosot zersetzte. Es ist diess eine Eigenschaft, die sowohl Reichenbach's Kreosot als auch die Phenylsäure zeigte.

Giesst man concentrirte *Salpetersäure* nach und nach zu gleichen Theilen Kreosot unter Erwärmen, so verbinden sich beide unter heftigem Aufblähen und bilden eine schwarzbraune, harzige Masse. Wäscht man diese aus, löst sie in siedendem Salmiakgeist und filtrirt sie schnell, so bildet sich ein brauner schmieriger Bodensatz. Löst man diesen zu wiederholten Malen in siedendem Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man schöne, nadelförmige Krystalle. Da ich kleine Mengen genommen hatte, erhielt ich freilich nur kleine, aber deutliche gelbbraune Krystalle von nitrophenessaurem Ammoniak, die in wässriger Lösung die Haut intensiv und bleibend gelb färbten.

Dass v. Gorup-Besanz mit Salpetersäure und Ammoniak nur eine schwarzbraune schmierige Masse (Ann. d. Chem. **86**, 232) erhalten hat, und keine Krystalle, was er ebenfalls als Unterschied des Kreosot von der Phenylsäure aufführt, liegt jedenfalls darin, dass er diese Masse nicht wieder in kochendem Wasser gelöst hat, um sie zu wiederholten Malen umzukrystallisiren. Vergleichen wir nun alle angeführten Eigenschaften, vorzüglich die Bildung von nitrophenessaurem Ammoniak mit denen der Phenylsäure, so geht daraus hervor, dass auch das aus Buchenholztheer bereitete

Kreosot nur eine unreine Phenylsäure ist. Die geringen Abweichungen, die andere Autoren in dem Siedepunkt, Aggregatzustande u. s. w. gefunden haben, beruhen auf grösseren oder geringeren Verunreinigungen, was sich auch aus den Elementaranalysen derselben beweisen lässt. So oft Analysen von Kreosot gemacht worden sind, so sind dieselben stets verschieden ausgefallen; ja v. Gorup-Besanez selbst hat sogar drei verschiedene Resultate erhalten, je nach der Art, wie er sein Kreosot gereinigt hat. Diess Alles deutet also darauf hin, dass jene untersuchten Substanzen noch nicht völlig rein gewesen sein können. Vergleicht man nun die verschiedenen Analysen mit einander, so sieht man, dass sie alle einen bedeutenden Kohlenstoffgehalt zeigen, so dass man daraus schliessen kann, dass das Kreosot ein sehr kohlenstoffreiches, chemisches Individuum enthalten muss, welches aber aus Holztheer sehr schwierig rein darzustellen ist. Es ist die Phenylsäure.

v. Gorup-Besanez aber nahm an, dass dieser Körper nicht Phenylsäure, sondern ein anderer sei, den er eben Kreosot nennt, und dem er die Formel $C_{26}H_{16}O_4$ giebt. Um aber zu beweisen, dass dieser Körper wirklich existire, und dass seine Formel der oben angeführten entspräche, machte er es sich zur nächsten Aufgabe, gewisse Verbindungen und Zersetzungsproducte, namentlich chlorhaltige Verbindungen zu bekommen und zwar vermittelst concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali. Das Product, welches er erhielt, nannte er *Hexachlorxylon*. Es hatte ungemein viel Aehnlichkeit mit dem von Erdmann entdeckten Chloranil und dem Bichlorchinon, nur wich es in seiner Zusammensetzung und in einigen Eigenschaften von letzteren beiden ein wenig ab. Die Formel, welche v. Gorup-Besanez dafür aufgestellt hat, ist $C_{26}Cl_6H_6O_6$; aus ihr leitete er auch seine Formel für das Kreosot ab.

Meine Hauptaufgabe musste nun sein, zu sehen, ob sich dieser Körper auch wirklich bilde, wodurch dann freilich die Existenz des Kreosots erwiesen wäre.

Zu diesem Zweck nahm ich ungefähr ein Pfund Kreosot und liess darauf concentrirte Salzsäure und chlorsaures Kali in einer grossen Schale einwirken. Im Anfang war

die Einwirkung eine äusserst heftige, so dass ich nur sehr gelinde zu erwärmen brauchte, später jedoch musste ich die Temperatur mehr und mehr steigern. Ich setzte die Einwirkung, indem ich die Salzsäure und das chlorsaure Kali von Zeit zu Zeit erneuerte, über vierzehn Tage lang fort. Hierbei bildete das Kreosot anfangs eine braune, harzige Masse, die immer zäher und zäher wurde, wobei sie sich zuerst roth und zuletzt ganz gelb färbte. Endlich wurde die Masse ganz blassgelb und erschien glänzend von kleinen sie durchsetzenden Krystallen. — Während der Operation entwich eine Menge Chlor, zugleich aber ein äusserst scharfer, die Augen zu Thränen reizender Dampf, welcher vorzüglich zuletzt die Behandlung etwas unangenehm und schwierig machte. — Ich befreite die Masse von der salzsäurehaltigen Mutterlauge, wusch sie einige Male mit Wasser aus und entfernte dann durch Behandeln mit kaltem, starken Weingeist die harzige Substanz. Hierauf reinigte ich die rückständigen Krystalle durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol von 94 p.C., filtrirte heiss und liess krystallisiren. Die Krystalle löste ich so oft in kochendem Alkohol, bis die alkoholische Mutterlauge nur noch schwach strohgelb erschien und die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet nichts Harzigöliges mehr an dasselbe abgaben.

Die so erhaltenen Krystalle stellten kleine, hellgelbe metallglänzende Täfelchen dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Beim Erwärmen in einer trocknen Glasröhre verflüchtigten sie sich ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen und zeigten dabei ein wunderschönes Irisiren. Der Geruch des ganz reinen Präparates ist nur schwach, dem Jodoform ähnlich. In Wasser sind die Krystalle gar nicht, in kaltem Alkohol nur zu Spuren löslich. In Aether lösen sie sich leichter auf, und zwar fand ich, dass sie 216 Theile zu ihrer Lösung brauchten. Das beste Lösungsmittel ist jedoch starker, kochender Alkohol. Von einem Alkohol von 94 p.C. brauchte ich nur 142,5 Theile. Beim Erkalten schieden sich jedoch die Krystalle fast vollständig wieder aus.

Diese Eigenschaften meines Präparates stimmen nun

vollständig mit denen von Erdmann's Chloranil (dies. Journ. **22**, 280) und von v. Gorup-Besanez Hexachlorxylon (Ann. der Chem. **86**, 238) überein.

Concentrirte Salzsäure, sowie auch Salpetersäure wirkten nicht auf den von mir dargestellten Körper, letztere selbst nicht beim Kochen, ein Verhalten, in welchem es mit Chloranil und Hexachlorxylon übereinstimmt. Concentrirte Schwefelsäure in der Kälte bewirkte auch keine Veränderung, wohl aber fand eine Zersetzung statt, wenn ich erwärmte. Hexachlorxylon soll schon in der Kälte zersetzt werden, Chloranil aber nicht.

Beim Auflösen der Krystalle in mässig verdünnter Aetzkalilauge unter gelindem Erwärmen bildeten sich nach dem Erkalten schöne, bräunlich-purpurrothe, sehr glänzende, säulenförmige Krystalle, die sich zwar in reinem Wasser leicht, nicht aber in alkalischem lösten. Setzte ich zu der wässrigen Lösung der Krystalle Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhielt ich nach einigem Stehen einen Niederschlag von gelbrothen Schüppchen, die nach dem Trocknen als mennigrothes Pulver erschienen. Sämmtliche physikalische wie chemische Eigenschaften des Kalisalzes und der durch Salz- oder Schwefelsäure abgeschiedenen Säure stimmten völlig mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali Erdmann's überein. Nahm ich jedoch zu concentrirte Kalilauge, oder erhitzte ich zu stark, so bekam ich keine Krystalle, sondern nur einen amorphen Bodensatz; auch liess sich dann durch Säuren kein krystallinischer Niederschlag erzielen. Nachdem ich die Cautelen kannte, misslang mir nie wieder der Versuch, selbst wenn ich unreines Chloranil nahm.

Dieses Verhalten zu Aetzkali, sowie das zu Ammoniak, welches ich gleich anführen werde, vergewisserten mich, dass ich es nur mit Chloranil zu thun hatte.

Löste ich einen Theil meines Präparates unter Erwärmen in wässrigem Ammoniak, was leicht und ohne Gasentwickelung geschah, so stellte die Lösung eine braunrothe Flüssigkeit dar, aus welcher sich beim Erkalten kleine, unansehnliche, unter dem Mikroskop aber deutliche, braune Nadeln absetzten. Diese Krystalle, welche nichts Anderes

als Chloranilammon (dies. Journ. **22**, 288) waren, lösten sich in Wasser wieder mit purpurrother Farbe auf. Zu dieser Lösung, sowie auch zu der Mutterlauge von den Chloranilammonkrystallen setzte ich sodann nach und nach verdünnte Schwefelsäure, wobei ich aber die Gefässe vorsichtig mit kaltem Wasser abkühlte. Nach einigem Stehen erhielt ich tief schwarze Kryställchen von Chloranilam, die ich durch Umkrystallisiren reinigte.

Diese letzteren Eigenschaften waren nun der evidenteste Beweis dafür dass ich Chloranil vor mir hatte, welches Erdmann zuerst aus Indigo dargestellt hat, welches aber bekanntlich auch aus Phenylsäure entsteht. Das von v. Gorup-Besanez bereitete Hexachlorxylon durfte diese krystallinischen Verbindungen nicht liefern, sondern nur harzige, amorphe Massen. Berücksichtigt man aber die Vorsichtsmaassregeln, welche man zur Darstellung dieser Verbindungen anwenden muss, so wird man einsehen, dass das fragliche Hexachlorxylon doch weiter nichts als *unreines* Chloranil gewesen sein kann, das in Folge seiner Unreinheit die Reactionen nicht deutlich gab. Jedenfalls hat auch v. Gorup-Besanez beim Kalisalz zu concentrirte Kalilauge und zu hohe Temperaturen angewandt, denn er erwähnt nichts davon, dass er verdünnte Lauge benutzt habe (Ann. der Chem. **86**, 239). Zu der Lösung in Kalilauge setzte er dann gleich Säure zu, und in Folge dessen bekam er nur einen amorphen, harzigen Niederschlag. Ich habe zu wiederholten Malen jene Versuche angestellt, aber stets gefunden, dass man nur aus der Lösung der reinen Krystalle von chloranilsaurem Kali die Chloranilsäure abscheiden kann, nie aber aus Mutterlaugen. Ueber die Einwirkung von Ammoniak äussert sich v. Gorup-Besanez nur ganz kurz, indem er sagt: „Ammoniak verhält sich ganz ähnlich (d. h. wie Kali)".

Dass er mit Ammoniak keine Krystalle erhalten hat, wundert mich nicht, da zu der Darstellung von Chloranilammon und Chloranilam noch grössere Vorsicht und auch ganz reine Präparate nöthig sind.

Zum Schluss meiner Untersuchungen stellte ich noch eine Chlorbestimmung an, denn diese war ja in vorliegen-

dem Falle, da beide Körper, Chloranil und Hexachlorxylon schon analysirt waren, vollständig maassgebend. War mein Präparat, wie ich vermuthete, Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$, so müsste der Chlorgehalt berechnet 57,72 p.C. betragen, wäre es aber Hexachlorxylon, $C_{28}Cl_6H_6O_6$, so dürfte es nur 50,35 p.C. Chlor enthalten. Ich nahm deshalb 0,531 Grm. Substanz, die ich vorher so lange unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure hatte stehen lassen, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, und glühte sie mit Aetzkalk.

Die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt gab 1,22 Grm. Chlorsilber, welches 0,302 Grm. oder 56,87 p.C. Chlor entspricht. Diess war also der sicherste Beweis dafür, dass meine Substanz nur Chloranil sein konnte, denn die unbedeutende Chlorprocentdifferenz desselben mit dem Chloranil beruht jedenfalls nur darauf, dass ich mein Chloranil nicht sublimirt hatte, wobei stets noch ein wenig Kohlenstoff zurückbleibt.

Ist aber das Endproduct, welches aus dem Holztheerkreosot bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht, Chloranil, so ist hierdurch auch der beste Beweis geliefert, dass alles Kreosot nur eine mehr oder minder unreine Phenylsäure ist. Dass v. Gorup-Besanez kein Chloranil erhalten hat, kann nicht als Gegenbeweis gelten, denn es liegt die Vermuthung zu nahe, dass er die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali nicht lange genug fortgesetzt und so nur ein Gemisch von Chloranil und Bi- oder Trichlorcarbolsäure oder möglicherweise von Chloranil mit Bichlorchinon erhalten hat. Hieraus erklärt sich dann auch der etwas geringere Chlorgehalt und der niedrigere Sublimationspunkt seines Präparates gegenüber dem des Chloranils, während sonst die äusseren Eigenschaften ungemein viel Aehnlichkeiten zeigten. Eben so erklärt sich auch daraus der von v. Gorup-Besanez gefundene Wasserstoffgehalt, da letztere Körper eben wasserstoffhaltig sind. Jene Verunreinigungen haben es jedenfalls veranlasst, dass v. Gorup-Besanez keine krystallinischen Kali- und Ammoniakverbindungen mit seinem Präparate erhalten konnte.

Meine Versuche liefern, wie ich glaube, einen Beweis dafür, dass die Namen Kreosot und Hexachlorxylon aus der Reihe der chemischen Körper gestrichen werden müssen, wenn sie auch nicht verhindern sollen, den im Handel vorkommenden Artikel unter der Bezeichnung Kreosot fortbestehen zu lassen. Für den Chemiker ist jedoch das sogenannte Kreosot nichts anderes als Phenylsäure, die noch nicht ganz rein und insbesondere in Folge eines kleinen Wassergehaltes in flüssigem Zustande sich befindet.

XXIX.

Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen.

Von
C. Gilbert Wheeler.

(Mit Abbildungen auf Taf. I.)

Die verschiedenen Methoden der Stickstoffbestimmung, welche bis jetzt in den Laboratorien allgemeine Anwendung finden, richten ihr Augenmerk einzig und allein auf diesen Körper, ohne zum Theil ihrer Natur nach eine gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu gestatten. Nur die von Simpson vorgeschlagene, welche sowohl ihrer allgemeinen Anwendbarkeit als ihrer Genauigkeit wegen in vielen Fällen der von Varrentrapp und Will oder dem modificirten Peligot'schen Verfahren vorzuziehen ist, würde durch eine kleine Abänderung auch die Bestimmung des Kohlenstoffs gestatten.

Es treten nun oft Fälle ein, wo alle drei Bestandtheile eines Körpers bestimmt werden sollen, und ist dann die Zersplitterung des Materials, wenn von demselben nicht grössere Mengen zu Gebote stehen, sehr störend. Es muss deshalb oft wünschenswerth erscheinen, in derselben Menge Substanz, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und, wenn nur noch Sauerstoff ausserdem zugegen ist, durch Differenz diesen auch gleich zu bestimmen.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit

Kupferoxyd zur Bestimmung von Kohlen- und Wasserstoff wird aller Stickstoff frei und entweicht aus dem Kaliapparat, gemengt mit atmosphärischer Luft und etwa freigewordenem oder durchgeleitetem Sauerstoff. Es drängt sich deshalb von selbst der Gedanke auf, diesen Stickstoff zu sammeln und zu bestimmen, und wird diess durch die neue Methode erreicht. Im Wesentlichen ist sie eine gewöhnliche Kohlen- und Wasserstoffbestimmung mit geringen Modificationen; betreffs der Bestimmung des Stickstoffs schliesst sie sich der Simpson'schen Methode an.

Das Verfahren beginnt damit, durch einen im Verbrennungsrohr entwickelten Strom Sauerstoff alle atmosphärische Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Vorn im Rohr befindet sich eine Schicht metallisches Kupfer, um die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu verhindern. Würde man diess in der Sauerstoffatmosphäre erhitzen, so würde die stattfindende Oxydation ein Wiedereindringen von Luft bewirken, und müsste man, um diess zu verhindern, das Gasleitungsrohr circa 30 Zoll lang machen und durch Quecksilber absperren, wie Simpson und Dumas vorschlugen. Diess umgeht man, indem man durch eine bestimmte Menge Kohlensäure den Sauerstoff aus dem Rohr austreibt, so dass das Kupfer von dieser umgeben ist, sich also beim Erhitzen nicht oxydiren kann. Nachdem diess geschehen, beginnt man die eigentliche Verbrennung wie gewöhnlich von vorn nach hinten fortschreitend und fängt das Wasser im Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure im Kaliapparat und den Stickstoff, gemengt mit Sauerstoff, in einem eigenen Apparat über Quecksilber auf.

Dazu könnte man sich am einfachsten eines Bunsen'schen Eudiometers bedienen und dann in demselben die ganze erhaltene Gasmenge der weiteren Analyse unterwerfen. Da aber der Raum eines solchen, selbst wenn es 800—1000 Mm. lang ist, in vielen Fällen nicht ausreicht, so habe ich das Bunsen'sche Quecksilbergasometer zu diesem Zweck angewendet und gefunden, dass es allen Ansprüchen vollkommen genügt*). Ich will mich hier darauf

*) *Bunsen*, gasom. Methoden p. 21 ff.

beschränken, einige kleine Aenderungen, welche ich für zweckmässig gefunden habe, zu erwähnen und den Apparat als bekannt voraussetzen. Statt des ursprünglich angegebenen, und auch von Simpson bei seinem Apparat adoptirten, oberen Verschlusses durch einen, in das Kautschukrohr geschobenen und umbundenen Glasstab, wende ich den viel bequemeren Bunsen'schen Schraubenquetschhahn an (*d*, Fig. III.) und rücke das Gasleitungsrohr möglichst nahe an das obere Ende des Gasometers heran, so dass gerade noch die Backen des Quetschhahnes dazwischen Raum haben. Das, nicht capillare, Gasleitungsrohr wird beim Füllen des Gasometers mit Quecksilber, durch das Steigrohr, *o*, ebenfalls gefüllt, indem man so lange Quecksilber einfliessen lässt, bis es aus der Spitze *c* ausfliesst. Das Ende des Steigrohres muss natürlich höher liegen, als der höchste Punkt des Gasleitungsrohres bei *g*. Während des Ausfliessens schliesst man erst *c* durch einen daraufgedrückten Wachsstopfen oder eine Kautschuckkappe, wie man sich deren zum Verschluss des Chlorcalciumrohres und Kaliapparates bedient, dann schraubt man den Quetschhahn fest zu und kann eines luftdichten Verschlusses sicher sein.

Das Gasometer ist mit einer Millimeterscala versehen, welche von oben nach unten beziffert sein muss, und wird vor dem Gebrauche calibrirt. Der einem Millimeter entsprechende Raum wird auf absolutes Maass, Cubikcentimeter, berechnet*), durch die Formel

$$c = \frac{g\,(1 + 0{,}0001815\,t)}{13{,}596\,v},$$

dasselbe geschieht mit dem Eudiometer, in welchem die folgende Analyse des erhaltenen Gasgemenges ausgeführt wird, und werden auf diese Weise die Instrumente vergleichbar, was nöthig ist, da man nur einen aliquoten Theil der ganzen Gasmenge analysirt und das Resultat dann auf diese berechnet. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, die Gasanalyse mehrere Male zu wiederholen, wenn bei einer ein Unglück passiren sollte. Natürlich kann man sich dieses Gasometers mit zugehörigem Eudiometer überall da

*) Bunsen, a. a. O. pag. 36.

mit Vortheil bedienen, wo es sich darum handelt, ein freiwerdendes Volumen Gas aufzufangen, zu messen und aliquote Theile davon anderweitig zu verwenden. Der von Bunsen, ebenfalls in seinem oft citirten Werke angegebene Apparat, dessen sich auch Liebig zu seiner absoluten Stickstoffbestimmung bedient, gestattet das Messen und Probenehmen zwar auch, ist aber ziemlich schwer zu handhaben und erfordert viel Quecksilber. Simpson's Apparat ist seiner Form wegen zum Messen nicht brauchbar, überhaupt eigentlich nur eine weniger zweckmässige Form des Bunsen'schen Gasometers.

Ich gehe nun zur Beschreibung des Verfahrens selbst über.

Das etwa 2 bis 2½ Fuss lange Verbrennungsrohr ist hinten rund zugeschmolzen. Man wählt etwas starkwandige Röhren und legt sie im Verbrennungsofen in ein Bett von Magnesia, um das Aufblasen zu verhüten. Zuerst kommt eine Mischung von etwa 3 bis 5 Grm. chlorsauren Kalis mit etwa eben so viel frischgeglühtem Kupferoxyd hinein. Das chlorsaure Kali muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, fein gepulvert und völlig getrocknet sein. Man mischt es am besten im Rohr mit dem Kupferoxyd, mittelst des Mischdrahtes. Darauf folgt eine circa 2 Zoll lange Schicht reines Kupferoxyd und auf dieses eine gewogene Menge chemisch reines, bei 100° C. getrocknetes, oxalsaures Bleioxyd, welches so mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dass man die Stelle, wo es liegt, gerade noch durch die etwas hellere Färbung erkennen kann, und zwischen ihr und dem chlorsauren Kali noch ein Zoll reines Kupferoxyd bleibt.

Dieses Salz dient zur Austreibung des Sauerstoffs aus dem Rohr beim Beginn der Operation. Seine Kohlensäure wird natürlich in Rechnung gebracht und hängt somit von seiner Reinheit die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung ab. Ich versuchte anfangs statt dieses Salzes mehrere andere Körper, kohlensaures Manganoxydul, kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaure Magnesia, doppelt kohlensaures Natron, chemisch reine Zuckerkohle und krystallisirte Oxalsäure, sie liessen aber alle etwas zu wünschen übrig. Einige waren zu stark hygroskopisch, oder es wurden bei der Be-

reitung leicht ähnliche Körper von anderer Zusammensetzung erhalten, oder sie zersetzten sich an der Luft, oder sie enthielten Wasserstoff. Das oxalsaure Bleioxyd eignet sich am besten zur Entwickelung der Kohlensäure, auch könnte man statt desselben kohlensaures Bleioxyd anwenden, diess liefert jedoch nur halb so viel als ersteres.

Ich stelle das Salz durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit krystallisirter Oxalsäure dar. Es lässt sich gut durch Decantation auswaschen und entspricht im völlig trockenen Zustande seine Zusammensetzung der Formel: PbO, C_2O_3. Es zersetzt sich beim Liegen an der Luft im feuchten Zustande nicht, ist wenig hygroskopisch und gestattet, seines hohen specifischen Gewichtes wegen, ein genaues und leichtes Abwägen. Eine grössere Menge, auf diese Weise dargestellt, ergab im Mittel von mehreren Versuchen 29,8365 p.C. Kohlensäure statt der theoretischen Menge von 29,815 p.C. Da man nun nie mehr als 0,5 Grm. des Salzes anwendet, so ist der Fehler, den man macht, indem man den theoretischen Werth statt des gefundenen anwendet, auf Kohlenstoff berechnet, höchstens 0,0000291 Grm. Nach dieser Abschweifung kehre ich zur Beschreibung der Analyse zurück.

Auf das Bleisalz folgt im Rohr wieder eine Schicht reines Kupferoxyd, darauf die getrocknete Substanz, welche gut mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dann wieder reines Oxyd und endlich 3 bis 6 Zoll metallisches Kupfer, am besten in der Form von Bündeln von dünnem Draht oder aufgerolltem Kupferdrahtnetz, wo solches zu haben ist. Dieses Kupfer muss natürlich frisch reducirt sein.

Man befestigt nun an das Rohr, nachdem man einen Kanal geklopft und es in einen Ofen gelegt hat, ein Chlorcalciumrohr und durch ein dickwandiges Stück Kautschukschlauch einen Kaliapparat, an dessen anderem Ende ein für allemal ein Röhrchen mit festem Kalihydrat befestigt ist. Auf dieses steckt man ein etwa 4 Zoll langes dickwandiges Kautschukrohr, in welchem ein etwa eben so langes, am Ende aufwärtsgebogenes und in eine stumpfe Spitze ausgebogenes Glasrohr steckt. Das auf die oben angegebene Weise mit Quecksilber gefüllte Gasometer wird nun,

nachdem man unter Quecksilber das Steigrohr entfernt und den Tubulus mit dem Finger verschlossen hat, in eine kleine, hinreichend tiefe Quecksilberwanne gebracht und in aufrechter Stellung so vor dem Apparat befestigt, dass man das Gasleitungsrohr bequem einführen kann. Als Wanne kann jeder kleine Porcellanmörser dienen.

Nachdem man so den ganzen Apparat zusammengestellt hat, prüft man auf guten Schluss in bekannter Weise und beginnt dann mit der Erhitzung des hintersten Endes des Rohres, wodurch sich ein Strom Sauerstoff entwickelt. Sobald ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener, glimmender Spahn sich entflammt, was schon nach 6 bis 8 Minuten der Fall ist, entfernt man das Feuer von dem chlorsauren Kali und entwickelt durch Erhitzen des Bleisalzes Kohlensäure, welche den Sauerstoff austreibt. Man taucht jetzt das Gasleitungsrohr unter Quecksilber, damit nicht in Folge der Absorption der Kohlensäure durch die Kalilauge ein Wiedereindringen von Luft stattfinden kann. Sobald man diese Absorption bemerkt, fängt man an, das metallische Kupfer zu erhitzen, welches nun völlig blank dabei bleibt. Wenn die dunkle Rothgluth erreicht ist, schreitet man weiter nach hinten fort, führt zugleich das Gasleitungsrohr, ohne es aus dem Quecksilber zu ziehen, in das Gasometer ein und leitet die Verbrennung wie bei jeder anderen Analyse. Das Niveau des Quecksilbers in der Wanne hält man möglichst niedrig, damit der zu überwindende Druck nicht mit Gefahr des Aufblasens wächst, und schöpft in dem Maasse, als das eindringende Gas das Quecksilber aus dem Gasometer austreibt, dieses aus. Wenn endlich das ganze Rohr, mit Ausnahme des Endes, wo das chlorsaure Kali sich befindet, rothglüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, fängt man wieder an, Sauerstoff zu entwickeln, indem man, von hinten beginnend, das noch nicht gebrauchte chlorsaure Kali erhitzt. Sobald der Sauerstoff an die Stellen kommt, wo die Substanz sich befand, und etwas Kupferoxyd reducirt ist, bemerkt man ein lebhaftes, aber ganz gefahrloses Erglühen des ganzen Röhreninhaltes, an welchem man das Fortschreiten des Sauerstoffs recht schön sehen kann. Endlich oxydirt sich auch das

metallische Kupfer vorn im Rohr, und wenn man nun nicht die Sauerstoffentwickelung mässigt, so stürzt er, wenn das letzte Atom Kupfer oxydirt ist, plötzlich mit solcher Schnelligkeit durch den Kaliapparat hindurch, dass unfehlbar etwas Kohlensäure unabsorbirt mit in das Gasometer geht. Es ist diess der Punkt der Analyse, welcher die meiste Aufmerksamkeit und Geduld erfordert. Lässt man zu langsam gehen, so steigt das Quecksilber wohl bis in den Kaliapparat zurück und ist, wenn es einmal anfängt zu steigen und eine gewisse Höhe erreicht hat, nicht mehr aufzuhalten. Es wird dann oft mit grosser Gewalt bis in das Chlorcalciumrohr geschleudert.

Hat man diese Klippe glücklich vermieden, so leitet man so lange Sauerstoff durch, bis man annehmen kann, dass alle Verbrennungsproducte in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate gelangt sind. Man zieht nun das Gasleitungsrohr aus dem Gasometer heraus und nimmt den Apparat auseinander. Aus Chlorcalciumrohr und Kaliapparat saugt man (durch einen Aspirator) den Sauerstoff aus und ersetzt ihn durch von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft, worauf die Apparate gewogen werden. Von der gesammten, gefundenen Kohlensäure zieht man die aus dem Bleisalz stammende, berechnete Menge ab und erhält Kohlenstoff und Wasserstoff wie bei jeder Elementaranalyse.

Man schreitet nun zur Analyse des erhaltenen Gasgemenges, der Bestimmung des Stickstoffs.

Zuerst wird das Gesammtvolumen abgelesen, nachdem man das Gasometer in die Bunsen'sche Quecksilberwanne getragen, senkrecht gestellt und die nöthige Zeit hat verfliessen lassen. Die Höhe des Quecksilbers in dem Gasometer über dem äussern Niveau in der Wanne bringt man in Rechnung. Dann setzt man das Steigrohr unter Quecksilber ein und hebt den Apparat heraus.

Die Ueberführung eines Theiles des Gemenges in ein Eudiometer geschieht auf folgende Weise. Man entfernt zuerst den Verschluss der Spitze *c*, bringt sie unter das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer und lässt aus einem, über dem Steigrohr aufgehängten Trichter, der durch einen Mohr'schen Quetschhahn verschlossen und mit einer, zur

Spitze ausgezogenen Glasröhre versuchen ins, vorsichtig Quecksilber einlaufen, bis das Niveau desselben im Steigrohr etwa 1 bis 2 Zoll höher ist, als im Gasometer. Nun öffnet man den Schraubenquetschhahn bei *d*, worauf das Gas langsam in das Eudiometer steigt. Hat man genug, so schraubt man zu und nimmt das Gasometer weg.

Die nun folgende Analyse beschränkt sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs durch Verbrennung mit Wasserstoff, wie bei Analysen der atmosphärischen Luft*), wodurch sich der Stickstoff als Rest ergiebt. Diesen berechnet man auf die ganze erhaltene Gasmenge (beide Angaben in *C. C.* ausgedrückt), dann auf Gewicht und in Procenten. Sollte man eine Wiederholung der Gasanalyse wünschen, so wird das Ueberfüllen in derselben Weise ausgeführt, nur mit der Vorsicht, dass man zur Entfernung der im Rohr befindlichen Luft das Gas erst einige Zeit durchstreichen lässt, ehe man es in das Eudiometer treten lässt.

Im Folgenden theile ich die Resultate einer Reihe von Analysen der verschiedensten Körper mit, welche ich zur Prüfung der Methode angestellt habe.

1) Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2$.

	Theorie.		Gefunden.	
C_2	20,00	p.C.	19,84	p.C.
H_4	6,67	„	7,01	„
N_2	46,67	„	46,40	„
O_2	26,66	„	26,66	„
	100,00	p.C.	99,91	p.C.

2) Salpetersaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2, HO, NO_5$.

	Theorie.		Gefunden.	
C_2	9,756	p.C.	9,455	p.C.
H_5	4,065	„	4,342	„
N_3	34,146	„	33,980	„
O_8	52,032	„	52,032	„
	100,000	p.C.	99,809	p.C.

3) Harnsäure, $C_5HN_2O_2, HO$.

	Theorie.		Gefunden.	
C_5	35,71	p.C.	35,42	p.C.
H_2	2,38	„	2,49	„
N_2	33,33	„	33,55	„
O_3	28,58	„	28,58	„
	100,00	p.C.	100,04	p.C.

*) Ausführliches darüber s. Bunsen a. a. O. pag. 74 ff.

4) Harnsaures Ammoniak, $NH_4O, C_5HN_3O_2 + HO, C_5HN_2O_2$.

	Theorie.	Gefunden.
C_{10}	32,432 p.C.	32,265 p.C.
H_7	3,783 „	4,205 „
N_5	37,838 „	37,330 „
O_6	25,945 „	25,945 „
	100,000 p.C.	99,745 p.C.

5) Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$.

	Theorie.	Gefunden.
C_{18}	60,34 p.C.	59,993 p.C.
H_9	5,02 „	7,071 „
N	7,82 „	7,949 „
O_6	26,82 „	26,820 „
	100,00 p.C.	100,833 p.C.

6) Hippursaures Ammoniak, $NH_4O, C_{18}H_8NO_5 + HO, C_{18}H_8NO_5$.

	Theorie.	Gefunden.
C_{36}	57,6 p.C.	57,509 p.C.
H_{21}	5,6 „	6,017 „
N_2	11,2 „	10,984 „
O_{12}	25,6 „	25,600 „
	100,0 p.C.	100,110 p.C.

7) Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$.

	Theorie.	Gefunden.
C_{34}	71,57 p.C.	71,742 p.C.
H_{19}	6,66 „	6,591 „
N	4,91 „	5,011 „
O_6	16,86 „	16,860 „
	100,00 p.C.	100,204 p.C.

8) Narcotin, $C_{46}H_{25}NO_{14}$.

	Theorie.	Gefunden.
C_{46}	64,61 p.C.	64,483 p.C.
H_{25}	5,85 „	5,834 „
N	3,31 „	3,101 „
O_{14}	26,23 „	26,230 „
	100,90 p.C.	99,648 p.C.

9) Asparagin, $C_8H_8N_2O_6$.

	Theorie.	Gefunden.
C_8	36,364 p.C.	36,195 p.C.
H_8	6,060 „	5,985 „
N_2	21,212 „	21,009 „
O_6	36,364 „	36,364 „
	100,000 p.C.	99,553 p.C.

10) Oxalsaures Ammoniak, $NH_4O, C_2O_3 + 2HO$.

	Theorie.	Gefunden.
C_2	19,35 p.C.	19,123 p.C.
H_6	6,45 „	6,805 „
N	22,58 „	22,557 „
O_6	51,61 „	51,610 „
	100,00 p.C.	100,095 p.C.

11) Salpetersaures Ammoniak, NH_4O, NO_5.

	Theorie.	Gefunden.
H_4	5,0 p.C.	5,244 p.C.
N_2	35,0 „	34,876 „
O_6	60,0 „	60,000 „
	100,0 p.C.	100,120 p.C.

12) Salpetersaures Kali*), KO, NO_5.

N 13,833 p.C. berechnet, 13,956 p.C. gefunden.

Die Vortheile, welche diese Methode bietet, lassen sich in folgenden Hauptpunkten vereinigen, deren wichtigster ist:

1) Die Ersparniss an Material und Zeit, so dass man in einem Tage bequem zwei vollständige Analysen machen kann.

2) Die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens auf fast alle Körper, mögen ihre Zusammensetzungen auch noch so verschieden sein, wie man aus vorstehenden Beispielen z. Th. sieht.

3) Die vollständige Verbrennung ist gesichert, da sie im Sauerstoffstrom vollendet wird.

4) Auch den Umstand möchte ich der Methode zum Vortheil anrechnen, dass man eine überstürzte Analyse noch retten kann. Wenn die Gasentwickelung einmal, besonders leicht bei der oben erwähnten Stelle, zu rasch gegangen ist, so gelangt leicht etwas Kohlensäure, unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurch in das Gasometer. Diese kann durch eine Kalikugel bestimmt werden, die man vor oder nach der Explosion in das Eudiometer überführt. Im Verlaufe meiner Arbeit war ich einige Mal in der Lage, diess zu erfahren.

Zum Schluss kann ich nicht umhin, meinem Assistenten, Herrn Dr. Seelhorst, welcher mich bei dieser Arbeit erfolgreich unterstützte, meinen Dank dafür auszusprechen.

Nürnberg, September 1865.

*) Wurde mit einem Ueberschuss von Zuckerkohle vermischt und so eingefüllt, um vollständige Zersetzung zu sichern.

XXX.

Notizen.

1) Ueber Unterniob- und Diansäure

macht Prof. v. Kobell in den Sitzungsb. d. math.-phys. Classe d. Münchner Akademie vom 8. Juli 1865 folgende Mittheilung:

Herr Prof. Marignac hat die Güte gehabt, mir über seine Untersuchungen der Unterniobsäure des Niobit von Bodenmais (sp. G. 6,35) Mittheilung zu machen. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass meine Angaben über das Verhalten dieser Säure gegenüber der von mir Diansäure genannten richtig seien*), hat sich bei weiterer Untersuchung herausgestellt, dass obige Unterniobsäure Rose's, die bisher als die normale galt, keine einfache Säure sei, sondern 44 p.C. Tantalsäure enthalte**). Trennt man diese von der Säure als Ganzes, so verhält sich der Rest wie die Säure des Samarskit, Euxenit etc., welche ich als eigenthümlich unterschieden. Man muss also von Rose's Säure nahezu

*) J'ai d'abord répété vos expériences avec votre acide dianique, elles ont donné exactement les resultats que vous avez annoncés, liqueur bleu et dissolution complète. — Tout mon intéret se portait donc sur la dissolution d'acide hyponiobique que vous m'aviez envoyée. Je l'ai traitée en me conformont à vos indications, et, comme je m'y attendais, j'ai encore obtenu exactement les mêmes resultats que vous. — Ainsi j'ai constaté, ce dont je n'avois aucun doute, que tous les faits que vous avez annoncés sont d'une parfaite exactitude.

2) Die Trennungsmethode gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit des Fluohyponiobat von Kali gegenüber dem entsprechenden Fluotantalat — le premier se dissolvant dans 12,5 à 13 p. d'eau, le second dans 150 à 160 p. seulement. — — Cette méthode appliquèe aux 60 gr. de columbite de Bodenmais a confirmé entiérement mes premiers essais et demontré que cette echantillon renfermait au moins 35,5 p. 100 d'acide tantalique (ou du moins d'un acide qui me parait offrir jusqu' ici tous les caractères attribués à l'acide tantalique) et environ 45,5 p. 100 d'acide hyponiobique, lequel après cette separation ne différe plus en rien de celui que fournissent les niobit du Groënland et les columbites d'Amérique (welche der Beschreibung nach Diansäure enthalten; ich konnte nur wenig von dem grönländischen untersuchen).

die Hälfte wegnehmen, um an dem Rest das zu erkennen, wofür er das Ganze erklärt hat. Einen ähnlichen Tantalsäuregehalt derselben Unterniobsäure hatte schon Hermann angegeben, aber Rose hat ihm nach seinen und den Versuchen von Oesten widersprochen und noch in seiner letzten Abhandlung über die niobhaltigen Mineralien (Pogg. Ann. 28. 1863) die betreffende Säure als einfache Unterniobsäure bezeichnet. Ich hatte auf die Autorität des berühmten Chemikers hin dessen Angaben angenommen, und waren sie, wie ich voraussetzte, richtig, so konnte kein Zweifel sein, dass meine Diansäure eine andere Säure sei, als seine, für die normale anzusehende Unterniobsäure, und dass sie auch ein verschiedenes Radical haben müsse. Die Versuche des Prof. Marignac bestätigen aber die Resultate Hermann's und somit ändert sich, vorläufig wenigstens, der Standpunkt der Betrachtung. Die von mir bezeichnete Verschiedenheit der genannten Säuren, als Ganzes genommen, bleibt zwar bestehen, denn eine Säure mit 44 p.C. Tantalsäure ist gewiss nicht gleichartig mit einer anderen, welche kein Tantal enthält, das für die Diansäure angenommene Radical fällt aber weg, da Rose die tantalhaltige und tantalfreie Säure für gleich und beide für Unterniobsäure erklärt hat. Dabei findet ein seltsames Umkehren der bisherigen Verhältnisse statt. Es wird nämlich künftig meine Diansäure als die *reine normale* Unterniobsäure zu betrachten sein, welche durch ihre blaue *Lösung mit Salzsäure und Zinn so leicht* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist, während die bisherige normale Unterniobsäure Rose's als eine Doppelsäure oder sehr *unreine, abnorme* Unterniobsäure zu bezeichnen sein wird, welche durch ihre *Unlöslichkeit mit Salzsäure und Zinn so schwer* von der Tantalsäure zu unterscheiden ist.

Räthselhaft bleibt übrigens immer noch, dass ein Gemisch von ächter Tantalsäure, wie sie vom Tantalit von Kimitto anerkannt ist, und von der Säure des Tyrit und Dianit (zur Diansäure gehörig) sich nicht so verhält wie die mehrfach erwähnte tantalhaltige Säure des Niobit von Bodenmais. Es wird nämlich aus dergleichen Gemischen mit Salzsäure und Zinn eine blau oder grün filtrirende

Flüssigkeit erhalten, während aus der tantalhaltigen Säure des Niobit von Bodenmais auf diese Weise keine gefärbte Flüssigkeit erhalten und überhaupt nur sehr wenig aufgelöst wird (s. meine betreffenden Versuche in dies. Journ. **83**, 8). Prof. Marignac erwähnt, dass die Fluorverbindungen des Tantal und Niob mit Kalium vollkommen isomorph seien und bestätigt damit den Isomorphismus ihrer Säuren, welche er als Ta_2O_5 und Nb_2O_5 betrachtet.

2) Ueber einen Brochantit aus Chile.

Von Prof. v. Kobell.

(Aus d. Sitzungsber. d. mathem.-physik. Classe d. Münchener Akad. vom 8. Juli 1865.)

Unter den Mineralien der Staatssammlung fand ich ein Kupfererz aus Chile, welches sich bei näherer Untersuchung als *Brochantit* erwies. Es kommt in mikroskopischen, körnig zusammengehäuften Krystallen und zum Theil kurz strahlig mit einer deutlichen Spaltungsfläche vor und ist von lichte smaragd- auch grasgrüner Farbe. Vor dem Löthrohr schmilzt es mit etwas Blasenwerfen und giebt mit Soda ein Kupferkorn und Hepar. Das Mineral ist mit einem weissen Thonsilicat durchwachsen, welches von Salpetersäure nicht angegriffen wird und dessen Beimengung daher leicht zu bestimmen war. Da dieses Silicat wasserhaltig ist, so wurde eine möglichst reine Partie davon ausgeglüht, bei der Analyse des Kupfererzes wurde dann der Silicatrückstand ebenfalls geglüht und gewogen und nach dem eben erwähnten Versuch dessen Wassergehalt mit in Rechnung gebracht. Die Mischung der Kupferverbindung ergab sich als:

Schwefel	19,71	11,82	6
Kupferoxyd	68,87	13,87	7
Wasser (Verlust)	11,42	10,15	5
	100,00		

Dafür kann die Formel geschrieben werden:

$$2(\dot{C}u_2\ddot{S} + \dot{H}) + \dot{C}u\dot{H}_2 \text{ oder } 2\dot{C}u\ddot{S} + 5\dot{C}u\dot{H},$$

woraus sich, berechnet:

Schwefelsäure	19,85
Kupferoxyd	68,99
Wasser	11,16
	100,00

Diese Formeln entsprechen auch den Analysen der Brochantit-Varietäten anderer Fundorte. Einfacher aber weniger genau mit den Analysen übereinstimmend sind die von Rammelsberg gegebenen Formeln:

$$\dot{Cu}_4\ddot{S} + 3\dot{H} = \dot{Cu}\ddot{S} + 3\dot{Cu}\dot{H}.$$

3) Wasium, wahrscheinlich identisch mit Thorerde.

Das von Bahr (s. dies. Journ. **91**, 179) beschriebene Wasiumoxyd hält der Verf. selbst jetzt höchst wahrscheinlich für Thorerde. Dass dasselbe keine unreine Yttererde, wie Nicklès vermuthete, oder ein Gemenge von Cer- und Didymoxyd, wie Delafontaine behauptete, sei, ergab sich aus allen Reactionen, die der Verf. anführte, obwohl Gemenge von Cer und Didym in der That sehr grosse Aehnlichkeit damit besitzen, abgesehen von der Spectralreaction des Didyms.

Dass nun der Verf. dennoch, obwohl das Mineral selbst den Verdacht erwecken musste, nicht auf die Vermuthung kam, das Wasiumoxyd sei Thorerde, beruht auf einer Reihe von Reactionen, die man bis jetzt von der Thorerde nicht kannte, und namentlich war es das Verhalten gegen Salpetersäure, welches den Verf. irre führte.

Durch neue sorgfältige Vergleichungen der betreffenden Reactionen, welche der Verf. sowohl mit den Oxyden des Gadolinits, des Cerits, des Zirkons und Orangits wie mit seinem Wasiumoxyd anstellte, hat der Verf. endlich die Ueberzeugung von der höchst wahrscheinlichen Identität des Wasiums und Thoriums gewonnen und den Ausschlag gab insonderheit die Vergleichung der Spectra des Wasiumoxyds und der aus Orangit gewonnenen Thorerde, die beide identisch waren (Ann. der Chem. u. Pharm. **132**, 227).

Das bisher nicht genau bekannte Verhalten der Thorerde gegen Salpetersäure ist folgendes: Dampft man die salpetersaure Lösung, des Thorerdehydrats, welche eine ver-

worrene Salzmasse gebildet hat, auf dem Sandbade weiter ein, so schmilzt sie zu einem klaren Glase, das sich in Wasser löst und bei Zusatz von Salpetersäure völlig klar bleibt (nicht so that es das Wasiumoxyd, welches durch Glühen des Oxalats erhalten war). Wenn man aber oxalsaure Thorerde glüht, diese in Salpetersäure löst und wie oben verfährt, dann zeigen sich die Reactionen wie beim Wasiumoxyd, d. h. die wässrige Lösung wird durch Salpetersäure gefällt. Umgekehrt, wenn Wasiumoxydhydrat in salpetersaurer Lösung verdampft wird, zeigt es das obige Verhalten der salpetersauren Thorerde.

Die ältere Angabe, dass geglühte Thorerde sich in Säuren, mit Ausnahme concentrirter Schwefelsäure, nicht löse, ist ebenfalls nicht richtig. Vielmehr geht die aus geglühtem Oxalat dargestellte Erde mit Salpetersäure oder Salzsäure firnissartige Verbindungen ein, die sich in Wasser leicht und klar lösen und durch Säuren wieder gefällt werden (wie es der Verf. vom Wasiumoxyd beschrieben hat).

Das spec. Gew. des nach Ebelmen's Verfahren krystallisirten Wasiumoxyds, welches der Verf. zu 9,769 und Nordenskjöld 9,772 fanden, weicht zwar stark von dem der Thorerde (8,2—9,21) ab, jedoch nicht mehr, als dass diese Verschiedenheit aus den ungleich hohen Temperaturen erklärt werden könnte, denen man die beiden Erden vor der Bestimmung aussetzte.

4) Chlor und Aloë.

Die von Robiquet beschriebenen Producte von der Einwirkung des Chlors auf alkoholische oder wässrige Lösung der Aloë (s. dies. Journ. **39**, 188) hat Dr. Finckh von Neuem dargestellt und dabei dieselben Erscheinungen wie Robiquet beobachtet. Aber in Bezug auf die Zusammensetzung der beiden von dem französischen Chemiker mit den Namen Chloraloïl, $C_{13}ClO_5$, und Chloralis, $C_{10}H_4ClO$, belegten Verbindungen ist der Verf. zu ganz anderem Resultat gelangt. Er fand, dass sie aus nichts anderen als Chloranil bestehen, was durch ihren procentigen Chlorgehalt, ihre Lösung in Alkalien mit rother Farbe und die dabei

vor sich gehende Bildung chloranilsaurer Salze bestätigt wird. Directe Versuche lehrten, dass durch Behandlung von Aloë mit Salzsäure und chlorsaurem Kali reichliche Mengen von Chloranil entstanden.

[Die ungemein grosse Abweichung in der procentigen Zusammensetzung jener Substanzen von der des Chloranils lässt es nicht wohl als möglich erscheinen, dass sie Robiquet mit dem Chloranil verwechselt haben sollte; dazu kommt noch das von ihm angegebene Verhalten derselben gegen Alkalien, welches ein ganz anderes ist als das des Chloranils. Man dürfte daher wohl vermuthen, dass beide Experimentatoren die Einwirkung des Chlors auf Aloë, wobei ja verschiedene Stoffe entstehen, nicht gleiche Zeit haben dauern lassen. D. Red.]

5) Ueber den schwarzen Phosphor.

Der krystallisirbare Phosphor kann bekanntlich drei durch ihre Farbe unterschiedene allotropische Zustände annehmen; er ist weiss, gelb oder schwarz. Der schwarze Phosphor von Thénard entdeckt kann nur zufällig erhalten werden, und es ist deshalb seine Existenz von vielen Chemikern in Zweifel gezogen worden.

Dr. Blondlot (Comp. rend. t. **60**, p. 830) hat bei Versuchen über Darstellung des schwarzen Phosphors übereinstimmend mit Thénard's Angaben gefunden, dass die Farbe abhängt vom Grade der Reinheit und der Art des Erkaltens des geschmolzenen Phosphors.

Der Verf. reinigt den Phosphor auf folgende Weise. Er erhitzt ihn in einer kleinen tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom. Die Retorte steht in einem Sandbade und ist mit einem Ballon verbunden, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist und in einer grossen Schale liegt, die Wasser von 70° enthält. Nach dem Destilliren findet man gewöhnlich am Boden der Retorte etwas rothen Phosphor. Nun fand der Verf., dass es nöthig ist, wenn man durch wiederholte Destillation weissen Phosphor erhalten will, zwischen jeder Destillation den Phosphor in Glasröhren der Bestrahlung durch das Sonnenlicht auszusetzen, wobei sich der gelbe

Theil, welcher flüchtig ist, in rothen nicht flüchtigen Phosphor umwandet. Ist der Phosphor nach solcher Behandlung weiss geworden, so ist er nun meist geneigt, in den schwarzen Zustand überzugehen, es genügt dazu nämlich rasches Erkalten des geschmolzenen Phosphors. Thénard hat bekanntlich den Phosphor in kleinen dünnen Röhren geschmolzen und diese dann in kaltes Wasser gelegt; wurde nun der erhaltene schwarze Phosphor von Neuem geschmolzen, so verlor er seine Farbe und nahm sie nur bei raschem Erkalten wieder an. Man schloss daraus, dass der schwarze Phosphor in einem besonderen Zustande der Härte sich befinde. Diess ist jedoch falsch, denn der Verf. erhielt denselben sogar noch leichter durch sehr langsames Erkalten. Er destillirt den bestrahlten Phosphor, bis der in der Vorlage sich sammelnde Theil mit dem Wasser des Wasserbades allmählich bis zum Erstarren abgekühlt ist. Dabei beobachtet man, dass wenn die Temperatur unter 44° gesunken ist, der Phosphor fest wird, aber eine weisse Masse bildet, die, wenn auch mehrere Stunden das Wasser 5—6° hat, sich plötzlich schön schwarz färbt. Der schwarze Phosphor kann umgeschmolzen und wiederholt destillirt werden. Er ist im flüssigen Zustande farblos, wird aber bei sehr langsamem, öfters auch bei sehr raschem Erkalten schwarz. Sonst zeigt er alle charakteristischen Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors, nur ist er viel weicher als dieser.

Da nach dem Verf. der gelbe Phosphor nur ein unreiner Phosphor ist und der weisse sich nur im Uebergangsstadium zum schwarzen sich befindet, welch letzterer viel beständiger ist, so muss man eigentlich den schwarzen Phosphor nicht mehr als eine Anomalie, sondern als den wahren Typus betrachten. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Beobachtung, dass alter Phosphor, der längere Zeit im diffusen Licht gestanden und sich oberflächlich mit einer rothen Kruste bedeckt hat, im Innern schwarz geworden ist. Er hat demnach, indem er sich auf solche Weise von selbst reinigte, eine molekulare Umänderung erlitten, die nicht ohne Analogie mit der Krystallisation ist.

6) Krystallisirtes kohlensaures Kali.

Gelegentlich der Darstellung von Uroxansäure aus Harnsäure und Kalilauge erhielt G. Städeler (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 371) nach Auskrystallisirung der uroxansauren und oxalsauren Salzes eine reichliche Ausbeute sehr schöner Krystalle von kohlensaurem Kali. Dieselben waren zolllang glasglänzend, an beiden Enden gut ausgebildet, häufig zu Zwillingen verwachsen und gehören nach Kenngott dem klinorhombischen (2 + 1 gliedrigen) System an (∞P. P. P'. P'∞. ∞P∞. Verwachsungsfläche der Zwillinge P'). Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, zerflossen aber erst in äusserst feuchter Luft. Ihre Zusammensetzung war $2\dot{K}\ddot{C} + 3\dot{H}$. Aus reinem kohlensauren Kali konnte der Verf. diese Krystalle nicht gewinnen, ausser wenn der Lösung etwas Kalihydrat zugemischt wurde, und dann fielen sie nicht so gross und schön aus.

Die von Berzelius angeführte Verbindung von $\dot{K}\ddot{C} + 2\dot{H}$ hält der Verf. durch einen Fehler der Analyse im Wassergehalt gleich mit der obigen und meint, ein Salz mit $2\dot{H}$ existire nicht.

---

7) Der phosphorsaure Aethyläther

wird nach Limpricht (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 347) einfach durch Auflösen von Natrium in Alkohol, Zusatz von wasserfreiem Aether und der nöthigen Menge Phosphoroxychlorid erhalten, welche sich aus der Formel

$$3C_4H_5NaO_2 + PO_2Cl_3 = 3NaCl + (C_4H_5)_3PO_8$$

berechnet. Das Filtrat vom Chlornatrium befreit man erst vom Aether, dann destillirt man den Rückstand, wobei der gewünschte Aether unzersetzt übergeht.

Er ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, 1,072 spec. Gew. bei + 12°, und siedet bei 215°. In Wasser, Aether und Weingeist löst er sich und mit Wasser zersetzt er sich sehr langsam.

Der nach Vögeli's Methode erhaltene Aether siedet ebenfalls bei 212—215°.

XXXI.

Zur Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle.

Von

Dr. **Alexander Classen.**

Verfährt man nach der Vorschrift von H. Rose, welcher angiebt, das gefällte trockne Schwefelblei mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome einer starken Rothglühhitze auszusetzen, so erhält man unter diesen Umständen schwerlich zwei übereinstimmende Gewichte, indem das Schwefelblei schon bei niedrigerer Temperatur anfängt sich zu verflüchtigen.

Da ich oft in der Lage bin, Blei und Zink zu bestimmen und die Rose'sche Methode vorzugsweise dabei anwende, so war es mir von Interesse zu wissen, in welchem Maasse die Verflüchtigung von Schwefelblei resp. Schwefelzink stattfinde. Ich stellte zu diesem Zwecke eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd dar und bestimmte in einer genau abgemessenen Menge (25 C.C.) der Flüssigkeit das Blei als schwefelsaures Bleioxyd. In derselben Anzahl C.C. wurde das Blei durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei bestimmt.

I. 25 C.C. Bleilösung gaben 0,4789 schwefelsaures Bleioxyd entsprechend 0,3777 Schwefelblei.

II. 25 C.C. gaben 0,4788 schwefelsaures Bleioxyd entsprechend 0,3776 Schwefelblei.

I.

Der Schwefelbleiniederschlag von 25 C.C. derselben Flüssigkeit wurde mit Schwefel gemengt und im Wasserstoffstrome, wie bekannt, einer ziemlich starken Glühhitze ausgesetzt. (Vor dem jedesmaligen Glühen wurde dem Schwefelblei immer etwas Schwefel zugefügt.)

Ich erhielt dabei folgende Gewichte:

1. Wägung nach 3 Minuten langem Glühen	2. Wägung nach 3 Minuten langem Glühen	3. Wägung nach 3 Minuten langem Glühen
0,3796 Grm. PbS.	0,3782 Grm. PbS.	0,3734 Grm. PbS.

4. Wägung nach 3 Minuten langem Glühen.	5. Wägung nach 7 Minuten langem Glühen.	6. Wägung nach 15 Minuten langem Glühen.
0,3686 Grm. PbS.	0,3656 Grm. PbS.	0,3644 Grm. PbS.

Während die zuerst gefundene Zahl ein zu hohes Gewicht angiebt, ist die in 3 gefundene um 0,0043 Grm. zu niedrig und nimmt das Gewicht fortwährend ab.

II.

Der Schwefelbleiniederschlag von 25 C.C. der ursprünglichen Flüssigkeit wurde mit Schwefel gemengt und im Wasserstoffstrome erhitzt und zwar so, dass blos der Boden des Tiegels rothglühend wurde. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

1. Wägung nach 3 Minuten langem Glühen.	2. Wägung nach 5 Minuten langem Glühen.	3. Wägung nach 5 Minuten langem Glühen.
0,3824 Grm. PbS.	0,3796 Grm. PbS.	0,3784 Grm. PbS.

4. Wägung nach 5 Minuten langem Glühen.	5. Wägung nach 5 Minuten langem Glühen.	6. Wägung nach 8 Minuten langem Glühen.	7. Wägung n. 10 Minuten langem Glühen.
0,3784 Grm.	0,3784 Grm.	0,3764 Grm.	0,3686 Grm.

Die bei der 3., 4. und 5. Wägung erhaltenen Zahlen stimmen merkwürdig überein, sind jedoch um ein Geringes zu hoch, während die bei der 6. Wägung erhaltene Zahl etwas zu niedrig ausgefallen ist.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass man das Schwefelblei erstens nicht bei zu hoher Temperatur glühen darf und zweitens ein zu lang fortgesetztes Glühen vermeiden muss. Regulirt man die Hitze, so dass nur der Boden des Tiegels rothglühend wird, so kann man den Niederschlag ungefähr 8—10 Minuten lang glühen, ohne dass eine merkliche Gewichtsabnahme eintritt. Steigert man jedoch die Temperatur, so wird man schwerlich ein constantes, richtiges Gewicht erhalten.

Das Krystallinischwerden des Schwefelbleis steht übrigens in gar keinem Zusammenhange mit der Temperatur oder Zeit des Glühens. Ich habe oft gesehen, dass das Schwefelblei nach 5 Minuten langem Glühen eine deutlich krystallinische Structur annahm, während dieselbe nach 30 bis 40 Min. langem Glühen noch nicht sichtbar wurde. Ein zu

starker Wasserstoffstrom ist übrigens sehr zu vermeiden, da derselbe leicht etwas Schwefelblei mit sich fortreisst.

Setzt man Schwefelzink längere Zeit einem starken Gebläsefeuer aus, so fängt auch dieses langsam an, sich zu verflüchtigen. 25 C.C. einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd wurden mit kohlensaurem Natron gefällt und als Zinkoxyd bestimmt. Es ergaben sich im Mittel 0,2010 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,2406 Grm. Schwefelzink.

25 C.C. derselben Lösung wurden mit Schwefelammonium gefällt und das Schwefelzink sehr stark im Wasserstoffstrome geglüht. Vor dem jedesmaligen Glühen wurde dem Niederschlag immer etwas Schwefel zugefügt. — Es wurden folgende Mengen von Schwefelzink erhalten:

1. Wägung nach 7 Minuten langem Glühen	2. Wägung n. 8 Minuten lang. Glühen.	3. Wägung n. 10 Minuten lang. Glühen.	4. Wägung n. 15. Minuten lang. Glühen.
0,2402 Grm. ZnS.	0,2397 Grm.	0,239 Grm.	0,2382 Grm.

5. Wägung nach 20 Minuten langem Glühen.	6. Wägung n. 30 Minuten lang. Glühen.	7. Wägung n. 30 Minuten lang. Glühen.	8. Wägung n. 1 St. 8 Min. lang. Glühen.
0,237 Grm.	0,2352 Grm.	0,2334 Grm.	0,2300 Grm.

Halb-Schwefelkupfer kann man 30—40 Minuten einem starken Gebläsefeuer aussetzen, ohne dass es sich verflüchtigt. Setzt man das Glühen noch länger fort, so tritt eine geringe Gewichtsabnahme ein.

Aachen, im September 1865.

XXXII.

Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer.

Von

Dr. **Alex. Classen.**

Wendet man zur Reduction einer Kupferoxydlösung metallisches Zink an, so ist es vor allen Dingen erforderlich, dass dasselbe sich in Säure vollkommen löst uud keine Kohle etc. hinterlässt. Die Darstellung von ganz chemisch

reinem Zink ist jedoch etwas umständlich, weshalb ich versuchte, das Zink durch Kadmium zu ersetzen. Letzteres bietet den Vortheil grösserer Reinheit und löst sich nicht so stürmisch in Säuren als Zink es thut. Wendet man zur Reduction Kadmium an, so scheidet sich das Kupfer meist als schwammige Masse, oft aber auch ganz krystallinisch aus und lässt sich durch Decantation leicht reinigen. Die Stangenform ist dem gewalzten Metall vorzuziehen, weil letzteres, besonders wenn die Lösung stark sauer ist, leicht in kleinere Stückchen zerfällt und dann schwieriger zu entfernen ist. Vielleicht wäre das Kadmium auch mit Vortheil bei Kupfer und Zink haltenden Legirungen zur Bestimmung des Kupfers anzuwenden.

Die Fällung selber ist eine vollständige, man überzeugt sich davon leicht durch Zusatz von Ammoniak zu der farblosen Flüssigkeit. Eine geringe Menge nicht reducirten Kupferoxyds wird durch die blaue Färbung der Flüssigkeit leicht angezeigt.

0,1534 Grm. chemisch reines Kupfer (durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom erhalten) wurden in Salpetersäure gelöst und eingedampft. Der trockne Rückstand wurde schwach geglüht bis die Masse anfing schwarz zu werden und hierauf in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Kadmium reducirt. Das Gewicht des reducirten Metalls betrug 0,1533 Grm.

0,1846 Grm. Kupfer auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,1848 Grm. Kupfer.

0,2108 Grm. Kupfer gaben nach der Reduction 0,211 Grm. Kupfer.

Aachen, im September 1865.

XXXIII.

Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsen.

Von
Dr. **Graeger.**

Bekanntlich gehört die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung zu den schärfsten, die die Maassanalyse aufzuweisen hat; leider jedoch, möchte man sagen, ist sie gerade diejenige Arsenverbindung, die am seltensten unmittelbar zur Bestimmung gelangt, vielmehr pflegt man in den allermeisten Fällen das Arsen als Schwefelarsen abzuscheiden und zu *wägen*. Offenbar wäre es daher von weit grösserer Wichtigkeit, ein Verfahren zu haben, vermittelst welchen man auch das Schwefelarsen (AsS) maassanalytisch bestimmen könnte. Dieses Bedürfniss hat mich zu Versuchen über diesen Gegenstand veranlasst, die auch ohne grosse Mühe zu dem gewünschten Ziele geführt haben.

Suspendirt man Schwefelarsen (AsS) in Wasser und versucht mit Jod zu titriren, so findet zwar anfänglich eine gegenseitige Umsetzung statt, allein die Reaction hört bald auf und man findet am Boden des Becherglases unverkennbares gelbes Schwefelarsen, welches selbst weder durch einen Ueberschuss von Jod, noch durch Erwärmen verschwindet.

Fügt man der Flüssigkeit, in welcher das Schwefelarsen sich suspendirt befindet, *reines* kohlensaures Natron hinzu und titrirt hierauf mit Jodlösung, so findet eine vollständige Oxydation des Arsens statt und Schwefel wird ausgeschieden.

Die Zersetzung erfolgt offenbar nach der Formel:

$$AsS + 5J + 5HO = AsO_5 + 5HJ + S,$$

und die Anwesenheit des kohlensauren Natrons dient nur dazu, die entstandene Arsensäure aufzunehmen, die, wie es scheint, im freien Zustande die weitere Einwirkung des Jods auf das Arsen verhindert.

Zur weiteren Bestätigung wurden folgende Versuche angestellt:

5,0 C.C. $\frac{1}{10}$-arsenigsaures Natron wurden durch Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Salzsäure gefällt, das Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen und vom Filter in ein Becherglas gespritzt. Auf Zusatz von einfach-kohlensaurem Natron erfolgte eine trübe gelbliche Lösung, diese wurde in einer Mischflasche auf 100 C.C. verdünnt.

10 C.C. dieser Flüssigkeit, enthaltend 0,5 C.C. $\frac{1}{10}$-Arsenlösung wurde weiter mit Wasser verdünnt, mit klarer Stärkelösung versetzt und hierauf mit $\frac{1}{10}$-Jodlösung gemessen; es waren bis zum Eintritt der blauen Färbung verbraucht:

2,50 C.C., bei einem 2. Versuch mit 25 C.C. der Flüssigkeit,
6,25 „ „ „ 3. „ „ 40 „ „ „
10,20 „ „ „ 4. „ „ 15 „ „ „
3,80 „
22,75 C.C. Auf 5,0 C.C. Arsenlösung also 25,28 C.C. Jodlösung.

Nach der Voraussetzung hätten nur 25,00 C.C. verbraucht werden sollen. Da 5 Aeq. Jod 1 Aeq. Arsen oder Schwefelarsen entsprechen, so geben obige 25,28 C.C. Jodlösung: $\frac{25{,}28 \times 0{,}0375}{5} = 0{,}01896$ Grm. Arsen statt 0,01875 Grm., also einen kleinen Ueberschuss von 0,00021 Grm.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die $\frac{1}{10}$-Arsenlösung mit Schwefelnatrium und hierauf durch Salzsäure versetzt wurde, gab eben so gut übereinstimmende Resultate wie der erste.

Dem gefällten Schwefelarsen darf nicht die kleinste Spur Schwefelwasserstoff mehr anhängen, ebenso darf das anzuwendende kohlensaure Natron nicht im geringsten auf Jod wirken.

Man kann die Titrirung des Schwefelarsens in der Flüssigkeit selbst, innerhalb welcher es gefällt worden war, nach Entfernung des Schwefelwasserstoff vornehmen, wenn darin nicht durch kohlensaures Natron fällbare oder auf das Jod einwirkende Substanzen vorhanden sind.

XXXIV.

Ueber die Krappfarbstoffe.

Von

P. Schützenberger.

(Bullet. de la soc. chim. Juil. 1865. p. 12.)

Wie aus einer früheren von Schiffert und mir ausgeführten Arbeit hervorgeht, besteht das Purpurin des Handels, nach E. Kopp's Methode aus Elsässer Krapp gewonnen, aus vier wohl charakterisirten vom Alizarin verschiedenen Farbstoffen. Durch öfters wiederholte Analysen haben wir für drei dieser Körper die Zusammensetzung ermittelt und zwar sind diese:

1) Das eigentliche *Purpurin*, dem nach älteren Untersuchungen die Formel $C_9H_6O_3$ gegeben worden war, wogegen wir zu der Formel $C_{20}H_{12}O_7$ gelangt sind.

C_{20}	240	65,93	65,73	65,03	65,78	65,97
H_{12}	12	3,29	3,29	3,34	3,31	3,28
O_7	112	30,78	—	—	—	—
	364	100,00				

2) Das von uns entdeckte *Pseudopurpurin*, welches zwei Atome Sauerstoff mehr enthält als das Purpurin $C_{20}H_{12}O_9$.

C_{20}	240	60,60	60,42	61,31	61,23	60,73
H_{12}	12	3,03	2,76	2,98	3,04	2,95
O_9	144	36,37	—	—	—	—
	396	100,00				

3) Die ebenfalls von uns zuerst angedeutete orangerothe Substanz, ein constantes Hydrat des Purpurins

$$C_{20}H_{12}O_7 + H_4O_2 = C_{20}H_{16}O_9.$$

C_{20}	240	60,00	60,53	59,60	60,53	60,25
H_{16}	16	4,00	3,91	4,38	4,14	4,06
O_9	144	36,00	—	—	—	—
	400	100,00				

Die gelbe Substanz, von der wir aus einem Kilogrm. Material nur einige Decigrammen erhalten konnten, hatte die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_6$.

Diese Körper unterscheiden sich von einander durch ihre Löslichkeitsverhältnisse gegen Alkohol und Benzol.

Das Purpurin ist wenig in kaltem, mehr in heissem

Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten in dunkelrothen feinen Nadeln, welche unter theilweiser Zersetzung sublimirbar sind. Das Pseudopurpurin ist in heissem Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in siedendem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten als ein Netzwerk feiner ziegelrother Krystalle abscheidet. Die orangerothe Substanz ist in Benzol unlöslich, löslich selbst in schwachem Alkohol und scheidet sich aus diesen Lösungen bald als eine dicke krystallinische Masse, bald in orangerothen Blättchen ab. Diese beiden letzten Substanzen verwandeln sich durch Sublimation in Purpurin mit Hinterlassung von Kohle. Dieselbe Umwandlung findet beim Erhitzen der Körper mit Alkohol auf 180—200° statt.

Mit Beizen geben alle drei Substanzen Farben, welche an die des Alizarins erinnern. Mit Thonerdebeizen ist die Farbe mehr roth, ohne bläulichen Schein. Die des Purpurins und der orangefarbenen Substanz widerstehen einer siedenden Seifenlösung sehr gut, wogegen die des Pseudopurpurins rasch verschwinden.

Die gelbe Substanz ist löslich in Alkohol und Benzin und sublimirt fast ohne Zersetzung. Mit Thonerdebeizen giebt sie eine nicht besonders schöne gelbe Farbe. Dieser gelbe Körper wurde ausserdem erhalten durch Reduction des Purpurins, Pseudopurpurins oder der orangefarbenen Substanz, indem dieselben entweder in geschlossenen Gefässen mit Phosphorjodür auf 180° erhitzt wurden, oder bequemer durch Zusammenbringen mit Alkalien. So wurde eine siedende alkalische Lösung von Purpurin mit der entsprechenden Menge Zinnsalz nach und nach orangegelb, und auf Zusatz von Salzsäure fiel alsdann aus der Flüssigkeit der gelbe Körper. Durch Sublimation und Krystallisation gereinigt und bei 120° getrocknet hatte er die Zusammensetzung:

			I.	II.
C_{20}	240	68,96	60,00	69,74
H_{12}	12	3,44	3,74	3,91
O_6	96	37,60	—	—
	348	100,00		

Purpursaures Natron oder Kali erhält man leicht, wenn man Purpurin und Kali, beide in alkoholischer Lösung unter

Zusatz von Aether zusammenbringt, wodurch sich das Salz fast vollständig in feinen, fast schwarzen Nadeln absetzt.

Dieses übrigens noch nicht näher untersuchte Salz diente zur Darstellung des Aethylpurpurins, indem es mit Alkohol und Jodäthyl auf 150° erhitzt wurde, wobei sich Jodkalium und rothe krystallinische Körner bildeten, die sich nur wenig in siedendem Alkohol lösten. Diese letzteren hatten die Zusammensetzung:

$$C_{22}H_{16}O_7 \text{ oder } C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_7.$$

C_{22}	264	67,34	66,82
H_{16}	16	4,08	4,51
O_7	112	28,58	—
	392	100,00	

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer frischen ammoniakalischen Purpurinlösung fällt der Farbstoff in orangegelben Flocken aus, aber bereits nach Verlauf eines Tages giebt die Lösung einen dunkelvioletten Niederschlag, ebenso wie nach dem Erhitzen auf 100°. Dieser Niederschlag giebt beim Erhitzen mit Natronhydrat Ammoniak ab, so dass sich also ein Amid gebildet hat. Er ist in siedendem Alkohol mit dunkelviolettrother Farbe löslich, scheidet sich daraus beim Verdampfen in dunkeln, gleich denen des Murexids grün schillernden Krystallen ab. Wolle und Seide färben sich damit ohne Beizen amaranthroth. Die Zusammensetzung entsprach der Formel:

$$C_{20}H_{12}O_7 + NH_3 - H_2O = C_{20}H_{13}NO_6.$$

			I.	II.
C_{20}	240	66,11	65,47	—
H_{13}	13	3,58	4,14	—
N	14	3,85	—	4,19
O_6	96	26,46	—	—
	363	100,00		

Das Purpuramid entspricht dem Alizaramid. Beider Existenz sowohl wie die Bedingungen, unter welchen sie sich bilden, war schon lange vor der Arbeit von Stenhouse bekannt.

Dem wichtigsten Farbstoff des Krapps, dem Alizarin, wird gewöhnlich die Formel $C_{10}H_6O_3$ zugelegt, und da Bolley an der Richtigkeit dieser Angaben neuerdings gezweifelt hat, so habe ich mit völlig reinem, schön krystalli-

sirten Alizarin wiederholte Analysen angestellt, die die obige Formel nur bestätigten.

			I.	II.
C_{10}	120	68,97	68,70	69,06
H_6	6	3,44	3,48	3,52
O_3	48	27,59	—	—
	174	100,00		

Laurent hatte eine Identität der Oxynaphthalinsäure mit dem Alizarin für möglich gehalten, was aber durch Entdeckung der eigentlichen Oxynaphthalinsäure, welche andere Eigenschaften als das Alizarin hat, seine Erledigung gefunden hat. Andererseits scheint es mir in Betracht der grossen Aehnlichkeit in den Eigenschaften des Alizarins und Purpurins zweckmässig, die Formel des ersteren zu verdoppeln, also $C_{20}H_{12}O_6$ zu schreiben, es hat dann nur ein Atom Sauerstoff weniger als das Purpurin, und ist ein Isomeres des Purpuroxanthins.

Aehnlich wie oben purpursaures Natron und Aethylpurpurin habe ich alizarinsaures Natron und Aethylalizarin, $C_{20}H_{10}(C_2H_5)_2O_6$, dargestellt.

XXXV.

Ueber das Catechin, den Farbstoff des Catechu.

Von

P. Schützenberger und **A. Rack.**

(Bullet. de la soc. chim. Juil. 1865. p. 5.)

Die Arbeit von Kraut und van Delden über das Catechin zeigt mit den von uns erhaltenen Resultaten hinlängliche Uebereinstimmung, da wir aber einige von Jenen nicht erwähnte neue Derivate aufgefunden haben, so stehen wir nicht an, unsere Arbeit ebenfalls zu veröffentlichen. Zur Darstellung des Catechins behandelten wir gelbes Bombay-Catechu zuerst, behufs der Entfernung der Catechugerbsäure mit kaltem Wasser und lösten den Rückstand in siedendem Wasser, worauf sich aus der filtrirten Flüssigkeit

beim Erkalten gelbes Catechin ausschied. Durch abermaliges Lösen, Fällen mit Bleizucker und Behandeln des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhält man sehr reine kleine Nadeln von Catechin, die bei 217° schmelzen. Behufs der Analyse wurde es bei 140° getrocknet.

			I.	II. Kraut u. van Delden.					
C_{10}	120	61,85	61,49	61,38	C_{12}	144	61,02	C_{22}	264	61,39
H_{10}	10	5,15	5,21	4,93	H_{12}	12	5,08	H_{22}	22	5,11
O_4	64	33,00	33,10	33,69	O_5	80	33,90	O_9	144	33,50
	194	100,00				236	100,00		430	100,00

Da auf diese Weise also Klarheit über die Zusammensetzung des Catechins nicht erlangt werden konnte, wurden die Derivate desselben studirt.

Mit Benzoylchlorür eine Zeit auf 190° erhitzt, liefert es unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäure eine braune Masse, welche nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorürs und der Benzoësäure aus zwei Körpern besteht, deren einer in Alkohol löslich, der andere darin völlig unlöslich ist.

Der in Alkohol lösliche Körper enthält:

Kohlenstoff	68,07	68,13	—
Wasserstoff	4,36	3,99	4,48
Sauerstoff	27,57	27,88	—

Nimmt man hierbei eine Substitution von Benzoyl für Wasserstoff an, so hat man für verschiedene Formeln folgende Zusammensetzung:

$C_{10}H_9(C_7H_5O)O_4$.			$C_{12}H_{11}(C_7H_5O)O_5$.			$C_{22}H_{20}(C_7H_5O)_2O_9$.		
C_{17}	204	68,45	C_{19}	228	67,05	C_{46}	432	67,71
H_{14}	14	4,69	H_{16}	16	4,70	H_{30}	30	4,70
O_5	80	26,86	O_6	96	28,25	O_{11}	176	27,59
	298	101,00		340	110,00		638	100,00

Der in Alkohol unlösliche Körper, wahrscheinlich ein Benzoylderivat des wasserfreien Catechins oder des Catechuretins von Kraut und van Delden enthielt:

Kohlenstoff	72,59	71,04
Wasserstoff	3,75	3,85
Sauerstoff	23,66	25,11

entsprechend:

$C_{10}H_7(C_7H_5O)O_3$.			$C_{12}H_9(C_7H_5O)O_4$.			$C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$.		
C_{17}	204	72,85	C_{19}	228	70,80	C_{36}	432	71,76
H_{12}	12	4,28	H_{14}	14	4,34	H_{26}	26	4,31
O_4	64	22,87	O_5	80	24,86	O_9	144	23,93
	280	100,00		322	100,00		602	100,00

Mit Phosphorjodür und Wasser auf 100° erhitzt, löst sich das Catechin anfänglich vollständig, nach und nach setzt sich aber eine gelbe weiche Masse ab, die in Wasser, Alkohol, Aether und krystallisirbarer Essigsäure unlöslich ist, in der letzteren jedoch aufquillt. In der Mutterlauge findet sich keine organische Substanz mehr. Die procentische Zusammensetzung war:

Kohlenstoff	63,86	63,90
Wasserstoff	4,99	5,09
Sauerstoff	31,15	31,01

entsprechend:

$2(C_{10}H_{10}O_4)-O = C_{20}H_{20}O_7$.			$2(C_{12}H_{12}O_5)-O = C_{24}H_{24}O_9$.			$(C_{22}H_{22}O_9)-O = C_{22}H_{22}O_8$.		
C_{20}	240	64,51	C_{24}	288	63,15	C_{22}	264	63,67
H_{20}	20	5,38	H_{24}	24	5,26	H_{22}	22	5,31
O_7	112	30,11	O_9	144	31,59	O_8	128	31,02
	372	100,00		456	100,00		414	000,00

Mit wasserfreier Essigsäure und Baryumsuperoxyd erhitzt, giebt das Catechin eine in Wasser unlösliche, in Essigsäure lösliche Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ entspricht:

			I.	II.
C_{21}	252	58,33	58,32	57,87
H_{20}	20	4,63	4,77	4,77
O_{10}	160	37,04	36,91	37,36
	432	100,00		

Mit doppeltchromsaurem Kali liefert das Catechin ein hellbraunes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_{10}$.

			I.	II.
C_{21}	252	59,15	58,77	57,74
H_{14}	14	3,28	3,42	3,47
O_{10}	160	37,57	37,81	38,79
	426	100,00		

XXXVI.

Ueber einige Flechtenstoffe.

Von der Valparaiso-Flechte, die gewöhnlich zur Bereitung der Orseille dient, hat Menschutkin und nach ihm Lamparter eine Sorte untersucht, welche H. Mohl als

eine verkümmerte *Roccella fuciformis* bezeichnete. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 243.)

Es ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass das aus dieser Flechte dargestellte Präparat, welches mit dem Erythrin die grösste Aehnlichkeit hatte, doch eine von diesem abweichende Zusammensetzung besass und auch andere Zersetzungsproducte lieferte.

Das Verfahren für die Darstellung des Farbstoffs, den der Verf. mit dem Namen β-Erythrin belegt, war ganz das von Stenhouse für das Erythrin eingeschlagene; nur empfiehlt der Verf. zur Sättigung der Kalkmilch statt Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden und aus dem Gyps das β-Erythrin mit Alkohol auszuziehen.

Das *β-Erythrin* bildet undeutlich krystallinische Massen, die leicht in Alkohol sich lösen, bei 115—116° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen, die Zusammensetzung $C_{42}H_{24}O_{20} + 2\dot{H}$ besitzen und sonst dem Erythrin sehr gleichen.

Durch Kochen in starkem Weingeist zersetzt sich das β-Erythrin in Orselinsäureäther und *β-Pikroerythrin*, $C_{26}H_{16}O_{12}$, eine aus der syrupsdicken Lösung in nadelförmigen Krystallen sich ausscheidende Substanz, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nur wenig in Aether löst, schwach sauer reagirt und mit Chlorkalk rothe Färbung giebt. Sie fällt in ammoniakalischer Lösung durch Bleiessig weiss, durch salpetersaures Silberoxyd röthlich.

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das β-Pikroerythrin in Kohlensäure, β-Orcin und Erythroglucin (Erythromannit).

Der Unterschied zwischen dem β-Erythrin, β-Pikroerythrin und dem bisher bekannten Erythrin und Pikroerythrin liegt also darin, dass das β-Erythrin C_2H_2 mehr als das Erythrin und das β-Pikroerythrin C_2H_2 mehr und $2\dot{H}$ weniger als das Pikroerythrin enthalten. Die Zersetzungsproducte des Pikroerythrin und β-Pikroerythrin sind daher durch den Austritt von Kohlensäure beim letzteren von einander unterschieden.

Die Eigenschaften des β-Orcins fand der Verf. mit den

schon bekannten völlig übereinstimmend, nur wurde ganz reines Präparat mit Ammoniak und Luft erst langsam roth.

Zur Feststellung der Molekularformel des Erythrins, die sehr verschieden, letztlich von Strecker zu $C_{40}H_{22}O_{20}$, von Hesse zu $C_{56}H_{30}O_{28}$ angenommen worden, hat der Verf. einerseits Bleiverbindungen, andererseits Zersetzungsproducte desselben untersucht. Er gewann die Ueberzeugung, dass die 4 bis jetzt bekannten Bleiverbindungen keine Entscheidung für die eine oder die andere der letzterwähnten Formeln zulassen.

Hesse hatte aus der gewogenen Menge Orsellinäther, der beim Kochen mit Alkohol aus dem Erythrin entsteht, Gründe für seine Formel zu finden geglaubt, sie widerspricht aber geradezu seiner Annahme, und diess ist erklärlich, weil die Zersetzung nicht so glatt nach der Theorie verläuft, sondern nebenbei stets etwas Orcin sich bildet.

Der Verf. versuchte daher durch die Zersetzung mittelst Barytwasser, wobei Kohlensäure, Orcin und Erythroglucin sich bilden, Anhaltspunkte zu gewinnen, indem er die Kohlensäure in Barytwasser auffing und wog. Nach der Formel $C_{40}H_{22}O_{20} + 4\dot{B}a\dot{H} = C_8H_{10}O_8 + 2C_{14}H_8O_4 + 4\dot{B}a\ddot{C}$ muss die Quantität des kohlensauren Baryts 93,3 p.C. betragen, nach Hesse's Formel:

$C_{56}H_{30}O_{28} + 6\dot{B}a\dot{H} = C_8H_{10}O_8 + 3C_{14}H_8O_4 + 6\dot{B}a\ddot{C}$

aber 100 p.C. Das Resultat war 93,15, 93,4, 93,8 p.C., also ist die Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ anzunehmen.

Die beste Methode für Reindarstellung des Orcins ist Destillation, und die schönsten Krystalle erhält man durch Auflösen des reinen Orcins in wenig heissem Wasser. Den Schmelzpunkt des destillirten fand der Verf. = 86°, den des krystallisirten = 58°.

Den Schmelzpunkt des Tribromorcins fand der Verf. zu 103°.

Monobromorcin, $C_{14}H_7BrO_4$, bildet sich, wenn wässrige Orcinlösung (1 Aeq.) vorsichtig mit Brom (2 Aeq.) vermischt und abgedampft wird. Die schwachgelblichen harten rhombischen Krystalle lösen sich in heissem Wasser ziemlich, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether äusserst leicht.

Ebenso in Kalilauge unter Braunfärbung. Schmelzpunkt 135°. Schon unter 100° flüchtig.

Die Annahme Stenhouse's, dass Alkohol nothwendig sei zur Bildung von Erythroglucin, hat der Verf. nicht bestätigt gefunden; denn er erhielt beim Kochen des Orsellinäthers mit Kalk oder Baryt kein Erythroglucin. Vielmehr verbindet sich der Orsellinäther mit Kalk und mit Baryt zersetzt er sich in Orcin, Alkohol und kohlensauren Baryt.

Bei Behandlung des Erythroglucins mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Oxalsäure, sondern eine gummiartige Säure, deren Barytsalz die Formel $C_8H_8Ba_2O_{12}$ hat, und welche der Verf. *Erythroglucinsäure* nennt. Sie steht zum Erythroglucin in derselben Relation wie die Glycerinsäure zum Glycerin.

XXXVII.

Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde.

Von

Prof. **Buchner** in München.

(Aus d. Bullet. der Königl. Bayer. Akad. der Wissenschaften.)

Vor zwölf Jahren machte ich der Königl. Akad. eine Mittheilung über einen von mir in der Rinde von *Rhamnus Frangula* entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff, den ich *Ramnoxanthin* genannt habe. Ich wurde auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht durch seine Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zu verflüchtigen. Weisses Papier, worin die genannte Rinde eingewickelt ist, färbt sich mit der Zeit deutlich gelb und die innere Fläche der Rinde (Wurzelrinde) bedeckt sich mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen kann.

Trotz dieser Flüchtigkeit des Rhamnoxanthins ist es mir doch noch nicht gelungen, eine zum näheren Studium genügende Menge desselben im sublimirten Zustande dar-

zustellen. In grösserer Menge und zwar in Form eines gelben Pulvers kann man den Farbstoff erhalten durch Verdampfen des alkoholischen oder ätherischen Auszuges aus der Faulbaumrinde und weitere Reinigung des aus den concentrirten Auszügen sich ausscheidenden Rhamnoxanthins. Da mir aber diese Darstellungsweise auf nassem Wege keine Gewähr für die vollkommene Reinheit des Farbstoffes darzubieten schien, so kehrte ich wieder zum Versuch der Sublimation zurück. Auf nassem Wege dargestelltes Rhamnoxanthin wurde, mit Quarzsand gemengt, in einem mit einer mattgeschliffenen Glasplatte bedeckten Glase auf einen geheizten Ofen gestellt und dort während der Wintermonate sich selbst überlassen. Zuerst sublimirten langsam und in geringer Menge goldgelbe Krystallblättchen von Rhamnoxanthin, aber später erschienen anstatt dieser gelbrothe oder morgenrothe, ein lockeres Sublimat bildende nadelförmige Prismen des neuen Farbstoffes.

Dieser gelbrothe Farbstoff, dessen Bildung ich schon in meiner frühern Mittheilung angedeutet habe, ist offenbar ein Product der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einflusse der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin (Krapproth), dass er davon kaum unterschieden werden kann*). Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflectirtem Lichte violett erscheinende Färbung annimmt.

Ich hoffe bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können.

*) Auch mit dem Nucin, dem sublimirbaren rothgelben Farbstoff der Wallnussschalen, besitzt er grosse Achnlichkeit.

XXXVIII.

Ueber die Gallenfarbstoffe.

Das Dunkel, welches bis jetzt noch über Zusammensetzung und chemische Natur der Gallenfarbstoffe herrscht, hat Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **132**, 323) durch neuere Untersuchungen aufzuhellen versucht. Der Verf. isolirte, so weit es ging, die Farbstoffe aus Gallensteinen und suchte darnach den einen derselben, der krystallisirt, aus frischer menschlicher Galle durch einfache Lösungsmittel zu extrahiren. Das Ergebniss seiner Bemühungen war die Darstellung von 4 besonderen Farbstoffen, welche Bürgschaft ihrer Reinheit boten und analysirt wurden, und die eines fünften, welcher als Residuum der Gallensteine nach Extraction aller übrigen blieb und wegen seiner augenscheinlichen Unreinheit nicht der Analyse unterworfen wurde.

Die stark pigmentirten, meist rotbraunen Gallensteine, welche zur Untersuchung dienten, wurden zerrieben, mittelst Aether von Fett und Cholesterin befreit, dann mit Wasser und schliesslich wiederholt mit Chloroform ausgekocht. In den Auszügen war nichts Nennenswerthes an Farbstoff enthalten, nur das Chloroform hinterliess etwas grünlichbraune klebende Masse, in der elliptische gelbe Blättchen verstreut waren.

Als der Rückstand der Gallensteine nun mit verdünnter Salzsäure übergossen wurde, entwich etwas Kohlensäure und das violette Filtrat enthielt reichliche Mengen Kalk und Magnesia, die an andere Säuren als Kohlensäure gebunden gewesen sein mussten, und nur Spuren von Phosphorsäure. Der ausgewaschene Filterrückstand von braungrüner Farbe gab nun an kochendes Chloroform beträchtliche Mengen Farbstoff ab, der beim Verdunsten als dunkle in Wasserbadhitze schmelzbare Masse hinterblieb. Diese wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und zerfiel dabei in einen löslichen braunen (Bilifuscin) und einen unlöslichen rothen (Bilirubin) Farbstoff, letzterer sehr unrein.

Sobald Chloroform nichts mehr auszog, war der Gallensteinrest hell olivenfarbig geworden und enthielt nun neben

viel Bilirubin einen grünen Farbstoff (Biliprasin), den man durch Weingeist vom Bilirubin trennte, und letzteres wurde vollends in siedendem Chloroform gelöst. Schliesslich blieb ein in allen diesen Lösungsmitteln unlöslicher Rückstand von dunkler Farbe, den der Verf. Bilihumin nennt.

Das *Bilirubin* (Gallenroth) reinigt man durch Lösen in Chloroform, Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung und Zusatz von Weingeist, wobei der Farbstoff als orangefarbiges amorphes Pulver niederfällt. Krystallisirt erhält man es nur bei Anwesenheit von Fett und Cholesterin (s. unten) und dann sieht es dunkelroth wie Chromsäure aus.

Das so bereitete Gallenroth verbrennt ohne Asche, verliert bei 100° etwa 1 p.C. an Gewicht, bei 130° nichts mehr, schmilzt, bläht sich auf und entwickelt stinkende Dämpfe, die Bleipapier schwärzen, obwohl durch Oxydation keine Schwefelsäure nachweisbar ist.

Die Zusammensetzung ist $C_{32}H_{18}N_2O_6$.

In Wasser löst es sich gar nicht, in Aether fast nicht, in Weingeist wenig mehr mit goldgelber Farbe, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol reichlich mit orangebräunlichrother Farbe, ebenso in alkalischen Flüssigkeiten, in denen noch bei 500000facher Verdünnung eine gelbe Färbung wahrzunehmen ist. Bei intensivem Icterus lässt sich etwa auf 25000fache Verdünnung des Pigmentes schliessen. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich bald an der Luft und werden braun.

Die Alkali-Verbindungen sind unlöslich in Chloroform, die Verbindungen mit Erden und schweren Metalloxyden unlöslich in Wasser. Die Kalkverbindung fällt in rostfarbenen Flocken, die über Schwefelsäure grün metallisch glänzend werden und zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellen, wie die meisten Gallensteine, die aus dieser Verbindung bestehen: $C_{32}H_{17}CaN_2O_6$. Sie ist unlöslich in Aether, Weingeist und Chloroform.

Aehnliche Eigenschaften besitzen die Baryt-, Blei- und Silberverbindung, letztere nur bildet bräunlich violette Flocken, die ohne Reduction gekocht werden können.

Concentrirte Mineralsäuren zersetzen das Bilirubin,

Essigsäure nicht. Salpetersäurehydrat löst es mit rother Farbe, die beim Erhitzen heller und nach Tagen noch kirschroth ist. Verdünnte Salpetersäure ändert es in violette Harzflocken und löst es in der Wärme mit gelber Farbe.

Die bekannte schöne Gallenpigmentreaction erhält man, wenn eine alkalische Lösung des Bilirubins mit Weingeist und dann mit Salpetersäure versetzt wird. Das Farbenspiel geht von Gelb in Grün, Blau, Violett, Rubinroth und schmutzig Gelb vor sich. Die Grenze der Reaction liegt bei 70000facher Verdünnung. Das hierbei auftretende blaue Pigment lässt sich isoliren, wenn man in der geeigneten Zeit die saure Flüssigkeit mit Ammoniak absättigt und den dabei entstandenen grünen Niederschlag, der allmählich blau wird, mit Weingeist auszieht. Es hinterbleibt alsdann ein tief schwarzblaues Pulver (Ob dieses zum Indig des Harns in Beziehung steht?)

Auch erhält man eine schön blaue Lösung, wenn eine gelbe Chloroformlösung des Gallenroths mit ein Paar Tropfen Salpetersäure vermischt, und so bald sie violett geworden, mit viel Weingeist versetzt wird.

Die braune Lösung des Bilirubins in kalter englischer Schwefelsäure wird allmählich violettgrün und setzt bei Wasserzusatz dunkelgrüne Flocken ab, die in Weingeist mit schön violetter Farbe sich lösen und mit Salpetersäure das Farbenspiel geben.

Rauchende Salzsäure zersetzt das Bilirubin in eine braune Masse, reducirende Stoffe, wie Natriumamalgam in blassgelbe Materie.

Das *Biliverdin* stellt man aus einer alkalischen Lösung des Gallenroths dar, welche anhaltend mit Luft geschüttelt worden. Zusatz von Salzsäure fällt einen grünen Niederschlag, aus dem man mittelst Weingeist das Biliverdin vom beigemengten Bilirubin auszieht. Salpetersäure färbt diese grüne Lösung erst blau, dann violett, roth und endlich schmutzig gelb.

Dieser grüne Farbstoff scheint mit dem von Heintz untersuchten gleichartig zu sein, nur hält der Verf. die von Heintz gegebene Formel $C_{32}H_{18}N_2O_{10}$ nicht für ganz

richtig, sondern setzt dafür $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$, theils auf Grund Heintz's Analysen, theils wegen seines Verhaltens gegen kochende Natronlauge unter Luftabschluss. Er selbst hat keine Analysen des Biliverdins angestellt. Lässt man nun die letztere Formel zu, so erklärt sich die Entstehung des Biliverdins aus dem Bilirubin einfach so:

$$C_{32}H_{18}N_2O_6 + 2O + 2\dot{H} = C_{32}H_{20}N_2O_{10}.$$

Fertig gebildet fand der Verf. diesen Farbstoff nicht in den Gallensteinen.

Das *Bilifuscin* gewinnt man durch Verdampfen der weingeistigen Lösung (s. oben) zur Trockne, Behandlung mit Aether, um die fetten Säuren zu entfernen, dann mit Chloroform, um Spuren von Bilirubin wegzunehmen und schliesslich Lösen in wenig absolutem Alkohol und Abdampfen des Filtrats zur Trockne. Das Bilifuscin hinterbleibt als schwarze glänzende spröde Masse, die zerrieben ein dunkelbraunes etwas olivenfarbenes Pulver giebt.

Zusammensetzung $C_{32}H_{20}N_2O_8$. Seine Entstehung aus Bilirubin erklärt sich so: $C_{32}H_{18}N_2O_6 + 2\dot{H} = C_{32}H_{20}N_2O_8$.

Der reine Farbstoff ist aschenfrei, leicht in Weingeist, fast gar nicht in Wasser, Aether und Chloroform löslich, in letzterem dagegen bei Anwesenheit von fetten Säuren. Er giebt mit Salpetersäure schöne Pigmentreaction, die dunkelbraune weingeistige Lösung zeigt bei starker Verdünnung die Farbe icterischen Harns. Die ebenfalls dunkelbraune Lösung in ammoniakalischem oder natronhaltigem Wasser wird durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt, ebenso durch Chlorcalcium. An der Luft zersetzt sich die Natronlösung ohne wesentliche Farbenveränderung.

Von allen Pigmenten findet sich dieses in kleinster Menge in den Gallensteinen.

Das *Biliprasin* wird, um es zu reinigen, aus seiner alkoholischen Lösung (s. oben) zur Trockne gebracht, mit Aether und Chloroform behandelt, in wenig kaltem Weingeist gelöst und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt das Biliprasin als glänzende schwarze Masse, die gepulvert grünlich aussieht, beim Erhitzen schmilzt, sich aufbläht und eigenthümlich riechende Dämpfe ausstösst, beim Verkohlen

6 p.C. alkalische Asche hinterlässt und nach Abzug dieser e Zusammensetzung $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$ besitzt.

Es löst sich nicht in Wasser, Aether und Chloroform, icht in Weingeist mit grüner Farbe, von der sich die üne des Biliverdins sowohl durch einen blauen Ton unter- heidet, als auch dadurch, dass die letztere durch Zusatz n Ammoniak unverändert bleibt, während die erstere da- rch braun wird. Daher löst sich das an der Luft ge- gene und mit Ammoniak geschwängerte Biliprasin mit auner Farbe, die jedoch bei Zusatz von Salzsäure wieder ün wird, was bei der braunen Bilifuscinlösung nicht der ll ist.

Mit Salpetersäure giebt die weingeistige Lösung des liprasins schöne Pigmentreaction, jedoch mit zurücktre- ndem Blau.

Die braunen Lösungen in Aetzalkalien sehen verdünnt e stark icterischer Harn aus, und werden wie dieser durch uren grün, daher wohl zu schliessen ist, dass Biliprasin icterischen Harn reichlich vorhanden ist.

Wenn Biliverdin in alkalischer Lösung braun wird, so rsetzt es sich in Biliprasin und dieses geschieht einfach rch Aufnahme von 2 At. Wasser. Das Biliprasin in Na- nlösung geht bei Einwirkung der Luft in Bilihumin über.

Bilihumin, der letzte Rückstand der Gallensteine von r Behandlung mit Lösungsmitteln (s. oben) lässt sich hwer reinigen. Es löst sich in Ammoniak mit brauner rbe und fällt durch Salzsäure wieder nieder. Mit Wein- ist gewaschen, löst es sich nicht wieder völlig in Ammo- ak und hinterlässt beim Verbrennen leichte weisse Asche. Natronlauge löst es sich beim Erwärmen ziemlich leicht d giebt mit Weingeist und Salpetersäure vermischt einen bschen Farbenwechsel. Analysirt hat es der Verf. nicht.

Um das Bilirubin in deutlichen Krystallen zu erhalten d zu entscheiden, ob seine Form die des Hämatoidins i, und identisch mit diesem, wie Valentiner behauptet, chte der Verf. aus frischer getrockneter Menschengalle wohl durch Chloroform wie durch Benzol und Schwefel- hlenstoff das Bilirubin auszuziehen. Das günstigste Re- ltat lieferten die beiden letzteren, besonders der Schwefel-

kohlenstoff. Die mikroskopischen Krystalle erschienen als klinorhombische Prismen mit der basischen Endfläche, häufig in der Mitte eingeschnürt und mit so starker Convexität der Prismenflächen, dass man daraus auf eine Identität mit Hämatoidin nicht schliessen dürfe. Aber abgesehen von der Formähnlichkeit ist doch die Zusammensetzung des Hämatoidins von der des Bilirubins zu sehr abweichend.

Ausser den bisher erwähnten Gallenpigmenten giebt es noch andere, welche ebenfalls mit Salpetersäure ein schönes Farbenspiel geben, nämlich:

1) Ein grüner Farbstoff, der durch Einwirkung eines im Handel oft vorkommenden unreinen Chloroforms auf Bilirubin entsteht. Er ist wie Biliverdin und Biliprasin in Aether unlöslich, in Weingeist leicht löslich, löst sich aber auch im Gegensatz zu den beiden letzteren in reinem Chloroform.

2) Der grüne Farbstoff, den Scherer aus icterischem Harn mit Chlorbaryum ausfällte.

3) Ein grüner Farbstoff, den der Verf. angeblich aus einem Ochsengallenstein mittelst kohlensauren Natrons auszog, durch Salzsäure fällte und in Weingeist löste.

4) Ein gelber Farbstoff, eben daher stammend.

Die künstlichen Farbstoffe, welche durch Behandlung eines gallensauren Salzes mit englischer Schwefelsäure entstehen, geben ebenfalls die Reaction mit Salpetersäure. Da nun zufolge früherer Versuche in Folge der Injection eines gallensauren Salzes in eine Vene der Harn Gallenpigment enthält, so durfte man schliessen, dass die Gallensäuren in der Blutbahn eine Umwandlung in Gallenpigment erfahren. Jetzt hat aber der Verf. beobachtet, dass auch die stickstofffreie Cholsäure ins Blut injicirt Gallenpigment im Harn veranlasst, und nun wagt er nicht mehr eine Umwandlung der Gallensäuren in wirkliche Gallenpigmente anzunehmen. Auf welche Weise die ins Blut getretene Galle die Pigmenterzeugung hervorrufe, ist eine unerledigte Frage, aber zu der Annahme, dass die Gallensäuren einfach Blutkörperchen lösten und dadurch Gallenfarbstoffe bildeten, kann sich der Verf. nicht verstehen.

XXXIX.

Zersetzungsproducte der Harnsäure.

In Anschluss an seine früheren Untersuchungen (s. dies. Journ. **90**, 337) theilt Baeyer Weiteres über die Zersetzungsproducte der Harnsäure mit (Ann. der Chem. und Pharm. **130**, 129).

Der Verf. thut dar, dass man leicht aus der Barbitursäure alle Glieder der Alloxangruppe erhalten könne, und da diese Säure eine Harnstoffverbindung der Malonsäure ist, so lassen sich aus letzterer auch die Derivate der Barbitursäure, z. B. Dialursäure und Alloxan ableiten.

Die andere Reihe der Harnsäurederivate, welche man von der Parabansäure ableitet, stehen ebenfalls in naher Beziehung zur Barbitursäure, insofern diese sich bald in Oxalylharnstoff d. i. eben Parabansäure, bald in Acetylharnstoff zerlegt. Dazwischen liegen der Glyoxylharnstoff, d. h. die Allantursäure, und der Glykolylharnstoff, d. h. das Hydantoïn (s. unten).

Demnach sind die Derivate der Harnsäure als Harnstoffverbindungen der Säuren einerseits zwischen Mesoxal- und Malonsäure (das ist die Alloxangruppe), andererseits zwischen Oxal- und Essigsäure (das ist die Parabangruppe) zu betrachten.

1) *Alloxangruppe.*

Bromalloxan, $C_8H_2N_2O_6Br_2$. Diese Verbindung, welche der Verf. *Bibrombarbitursäure* nennt, und deren Darstellung schon früher (dies. Journ. **90**, 349) beschrieben ist, besitzt folgende Eigenschaften: in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, zersetzt sich die Lösung beim Kochen in Alloxan und eine flüchtige, die Schleimhäute des Auges und der Nase heftig reizende Substanz. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt sie in langen Prismen des zweigliedrigen (1+1axigen) Systems (Rammelsberg) mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,7916 : 1 : 0,9318.

Die Bibrombarbitursäure löst sich in Aether leicht, in Alkohol sehr leicht und krystallisirt in langen glasglänzenden

Prismen, die an der Luft recht bald matt werden. Englische Schwefelsäure und wasserfreie Blausäure lösen sie ohne Zersetzung, wässrige Blausäure verwandelt sie in Bromcyan und Monobrombarbitursäure.

Reducirende Agentien, wenn sie stark genug wirken, zerlegen die Bibrombarbitursäure in Barbitursäure, sonst in Hydurilsäure oder Dialursäure oder Monobrombarbitursäure nach folgenden Gleichungen:

$C_8H_2N_2O_6Br_2 + 2H - HBr = C_8H_3N_2O_6Br$ (durch Zink).
Bibrombarbiturs. Monobrombarbiturs.

$C_8H_2N_2O_6Br_2 + 2H + 2\dot{H} = C_8H_3N_2(HO_2)O_6$ (durch Schwefelwasserstoff).
Bibrombarbiturs. Dialursäure.

$2C_8H_2N_2O_6Br_2 + 6H - 4HBr = C_{16}H_6N_4O_{12}$ (durch unzureichenden HJ).
Bibrombarbiturs. Hydurilsäure.

$2C_8H_2N_2O_6Br_2 + 4H - 2HBr = C_8H_4N_2O_6$ (durch überschüssigen HJ).
Bibrombarbiturs. Barbitursäure.

Erhitzt schmilzt die Bibrombarbitursäure unter Entwickelung vonBromdämpfen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, weiterhin erhitzt sich bräunt und eine kohlige Masse hinterlässt. Mit Alkalien erwärmt giebt sie Bromoform, mit Barytwasser oder Zinkoxydhydrat zerfällt sie in monobrombarbitursaure Salze, Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff,

$2C_8H_2N_2O_6Br_2 + 2\dot{H} = C_8H_3N_2O_6Br + \ddot{C}_2 + C_6H_3N_2O_4Br_3$.

Cyan oder Aethyl lassen sich nicht an Stelle des Broms substituiren.

Monobrombarbitursäure, $C_8H_3N_2O_6Br$, durch Einwirkung von Blausäure auf die vorige Verbindung dargestellt, ist schwer zu reinigen. Durch Behandlung der Bibrombarbitursäure mit Natriumamalgam oder Zink erhält man die Salze derselben. Die Säure bildet kleine zu Rinden vereinigte Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. Ihre Salze enthalten nur 1 At. Basis.

Das *Ammoniaksalz,* $C_8H_2(NH_4)N_2O_6Br$, scheidet sich beim Erwärmen von Bibrombarbitursäure mit Ammoniak in mikroskopischen schwerlöslichen Nadeln ab. Hierbei zerfallen 2 Aeq. Bibrombarbitursäure in die einfach gebromte Verbindung, Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff, welcher

letztere weiter in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform sich zerlegt.

Das *Zinksalz*, $C_8H_2ZnN_2O_6Br + 8\dot{H}$, krystallisirt in deutlich ausgebildeten Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und bei 130° 6 Atome Wasser verlieren.

Barbitursäure (*Malonylharnstoff*), $C_8H_4N_2O_6 + 4\dot{H}$, erhält man nur durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Jodwasserstoff auf Bibrombarbitursäure. Man scheidet sie aus dem durch längere Digestion mit Natriumamalgam im Wasserbade erhaltenen Natronsalz mittelst Essigsäure aus oder bewirkt zweckmässiger die Darstellung durch concentrirteste Jodwasserstoffsäure, wobei man schöne grosse zweigliedrige Prismen (a : b : c = 0,69718 : 1 : 1,4106) erhält. Aus den Salzen scheidet sie sich häufig in Blättern ab. Sie verliert ihr Krystallwasser schnell im Exsiccator, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Salzsäure und verdünnter Salpetersäure. Brom verwandelt sie in die Bibromsäure, rauchende Salpetersäure in Dilitursäure und salpetrigsaures Kali in Violursäure (dies. Journ. **90**, 345. 343). Erhitzt schmilzt die Barbitursäure zu einer gelben Masse (Bibarbitursäure?) und bräunt sich.

Sie ist zweibasig und liefert vorzugsweise saure Salze, die man durch Zusatz von essigsauren Salzen zur Säurelösung bereitet.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_8H_3(NO_4)N_2O_6$, bildet lange glänzende Nadeln, wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich.

Das *saure Kalisalz*, $C_8H_3KN_2O_6$, scheidet sich in concentrisch gruppirten Nadeln aus und löst sich ziemlich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_8H_2Na_2N_2O_6 + 4\dot{H}$, fällt bei Zusatz von Alkohol zur alkalischen Lösung in weissen Flocken, die sich bald röthen. — Das *saure* Natronsalz scheidet sich aus der mit Essigsäure versetzten Lösung in kleinen Krystallen ab, die in Wasser leicht löslich sind und erst beim Verdunsten gewonnen werden.

Das *saure Barytsalz*, $C_8H_3BaN_2O_6 + 2\dot{H}$, fällt in mikro-

skopischen Prismen, schwer löslich in kaltem und heissem Wasser und bei 150° erst 1 At. Wasser abgebend.

Das *saure Kupfersalz*, $C_8H_3CuN_2O_6 + 3\dot{H}$, fällt in grünen Prismen, die bei 110° ihr Wasser verlieren und braun werden.

Das *neutrale Bleisalz*, $C_8H_2PbN_2O_6$, fällt als krystallinischer Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein amorphes Pulver.

Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge zerfällt die Barbitursäure in Kohlensäure, Ammoniak und Malonsäure, deren Silbersalz untersucht wurde. Diess veranschaulicht sich so: $C_8H_4N_2O_6 + 6\dot{H} = C_6H_4O_8 + 2\ddot{C} + 2NH_3$, und daraus ergiebt sich, dass die Barbitursäure als Malonylharnstoff anzusehen ist.

Die Barbitursäure bildet demnach den Ausgangspunkt aller zur Alloxangruppe gehörigen Abkömmlinge, denn da sie durch Brom in die Bibrombarbitursäure übergeht, und aus dieser, wie oben gezeigt, die übrigen Derivate zu erhalten sind, so kann man mittelst ihrer das reducirteste und oxydirteste Glied der Alloxanreihe darstellen, je nachdem das Brom in der Bibromsäure durch Wasserstoff oder Sauerstoff ersetzt ist.

Bibarbitursäure, $C_{16}H_6N_4O_{10}$, entsteht durch Erhitzen der Barbitursäure in Glycerin bis 150°, wobei gelbe Krystalle eines Ammoniaksalzes entstehen, welches man durch Kalilauge und nachher durch Salzsäure zersetzt. Bei längerer Digestion mit erneuter Salzsäure im Wasserbad verwandelt sich der anfangs amorphe weisse Niederschlag in einen krystallinischen und dieser ist die wasserfreie Bibarbitursäure. Ihre Entstehung veranschaulicht sich so:

$$2C_8H_4N_2O_6 = C_8H_6N_4O_{10} + 2\dot{H}.$$

Sie verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und liefert mit Basen saure und neutrale Salze, von denen die ersteren schwer löslich und meist amorph sind.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_{16}H_5(\dot{N}H_4)N_4O_{10}$, bildet feine mikroskopische, in kaltem Wasser fast ganz unlösliche Nadeln.

Das *saure Kalisalz* scheidet sich als kleisterartige Masse

aus, die getrocknet ein weisses amorphes fast unlösliches Pulver mit 8,1 p.C. Wassergehalt darstellt.

Das *neutrale Natronsalz*, mit Alkohol gefällt, stimmt annähernd mit $C_{16}H_4Na_2N_4O_{10} + 4\dot{H}$.

Durch Brom und Wasser wandelt sich die Bibarbitursäure in gelbe Prismen um, die unter heissem Wasser oder Alkohol Bromwasserstoff abgeben und weiss werden. Die gelben Prismen sind

Bromwasserstoff-Bibrombarbitursäure, $C_{16}H_5N_4O_{10}Br_3$, die weissen *Bibrombibarbitursäure*, $C_{16}H_4N_4O_{10}Br_2$, welche man aus heissem Wasser in grossen farblosen glänzenden Prismen mit 2 At. Wasser erhalten kann. Beim Abdampfen der wässrigen Lösungen beider Bromide zersetzen sie sich in nicht näher untersuchte Producte.

2) *Parabangruppe.*

Tribromacetylharnstoff, $C_6H_3N_2O_4Br_3$, entsteht, wenn eine gesättigte Lösung von Bibrombarbitursäure mit Brom hingestellt oder (s. oben) mit unzureichendem Barytwasser behandelt wird. Die erstere Zersetzung veranschaulicht sich so: $C_8H_2N_2O_6Br_2 + 2\dot{H} + 2Br = C_6H_3N_2O_4Br_3 + 2\ddot{C} + HBr$, die zweite so: $\underset{\text{Bibrombarbit.}}{C_8H_2N_2O_6Br_2} + 2\dot{H} = \underset{\text{Monobrombarb.}}{C_8H_3N_2O_6Br} + HBrO_2$; $\underset{\text{Bibrombarbit.}}{C_8H_2N_2O_6Br_2} + HBrO_2 = C_6H_3N_2O_4Br_3 + 2\ddot{C}$. Die Gruppe der Malonsäureelemente, die in der Barbitursäure steckt, zerfällt hier eben so wie wenn sie frei wäre in Kohlensäure und Essigsäure, daher die erklärliche Entstehung des Acetylharnstoffs und bei Gegenwart von Brom des Tribromacetylharnstoff.

Der Tribromacetylharnstoff krystallisirt in Blättern oder Nadeln, löst sich sehr schwer in kaltem, etwas besser in heissem Wasser und zersetzt sich mit kochendem in Bromoform und andere Producte. Er reizt als Pulver heftig Augen und Nasenschleimhäute, löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Unzersetzt schmelzbar bei 148°, zersetzt er sich stärker erhitzt in ein krystallinisch erstarrendes Oel (Tribromacetamid?) und Cyanursäure(?).

Durch erwärmte Alkalien oder deren Acetate zerfällt er in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform ($C_6H_3N_2O_4Br_3 + 2\dot{H} = C_2O_2N_2H_4 + 2\ddot{C} + C_2HBr_3$) scheint jedoch zuvor eine lose Verbindung mit dem Alkali einzugehen.

Isobiuret, $C_4O_4N_3H_5$, entsteht beim Erwärmen des Tribromacetylharnstoffs mit Ammoniak. Die Lösung trübt sich unter Abscheidung von Bromoform und giebt beim Eindampfen lange Nadeln von Isobiuret, $C_6H_3N_2O_4Br_3 = C_4O_4N_3H_5 + C_2HBr_3$. Von dem isomeren Biuret unterscheidet sich das Isobiuret nur durch seine Krystallform und den höheren Schmelzpunkt von 185°. Es krystallisirt aus Wasser, worin es kalt nur wenig, heiss leicht sich löst in langen Nadeln mit 2 At. Wasser, giebt die bekannte rothe Färbung mit Kupfervitriol und Kali und zersetzt sich trocken erhitzt in Ammoniak und Cyanursäure.

Da es nach der Entstehung ein Amidformylharnstoff ist, so sieht man die Ursachen einer Verschiedenheit vom Biuret nicht recht ein. Aber etwas Aehnliches findet beim Uebergang der Cyanilsäure in Cyanursäure auch statt.

Eine Bestätigung für die Constitution des Tribromacetylharnstoffs liefert die Synthese des Bromacetylharnstoffs.

Bromacetylharnstoff, $C_6H_5N_2O_4Br$, entsteht durch Eintragen von 3 Th. Harnstoff in 5 Th. gebromtes Bromacetyl unter Abkühlung des Gefässes. Die anfangs flüssige Masse wird nachher halbfest und giebt aus kochendem verdünnten Alkohol schöne Nadeln des Bromacetylharnstoffs. Die Krystalle ähneln der Tribromverbindung, wirken reizend auf die Schleimhäute der Augen und Nase, lösen sich schwer in kaltem Wasser und zersetzen sich in heissem. Er bildet sich so:

$C_4H_2BrO_2Br + 2C_2O_2N_2H_4 = C_6H_5N_2O_4Br + C_2O_2N_2H_4 + HBr$.

Die Acetylgruppe des Bromacetylharnstoffs wird durch Ammoniak in die Glykolylgruppe verwandelt, indem Bromwasserstoff austritt, und man erhält durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak

Hydantoin (*Glykolylharnstoff*), $C_6H_4N_2O_4$. Diese Substanz, deren Bereitung aus dem Allantoin der Verf. schon früher (s. dies. Journ. **84**, 119) beschrieben hat, gewinnt man auch

durch Erwärmen der Alloxansäure mit Jodwasserstoffsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. **119**, 126) und aus dem Bromacetylharnstoff, wenn dessen Lösung in alkoholischem Ammoniak verdampft, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Bleioxydhydrat unter Wasser bis zur Farblosigkeit gekocht und die mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Lösung eingedampft wird.

Die farblosen spiessigen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht, schmecken süss, reagiren neutral und schmelzen bei etwa 206° zu einer farblosen Flüssigkeit, die stärker erhitzt Blausäure ausgiebt und sich zersetzt. Ihre Lösung fällt durch Silbernitrat und wenig Ammoniak weiss, $C_6H_3N_2AgO_4 + 2\dot{H}$, durch Bleiessig nicht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Hydantoin in eine syrupartige Säure (vielleicht Allantursäure), verdünnte Säuren sind wirkungslos.

Hydantoinsäure, $C_6H_6N_2O_6$, entsteht durch Kochen des Hydantoins mit Barytwasser. Auch durch hinreichend langes Kochen des Allantoins mit Barytwasser kann man es gewinnen; es fällt dabei kohlensaurer und oxalsaurer Baryt nieder

$$(2C_8H_6N_4O_6 + 14\dot{H} = 6NH_3 + C_4H_2O_8 + 6\ddot{C} + C_6H_6N_2O_6).$$

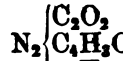
Rücksichtlich der lesenswerthen theoretischen Schlussbetrachtungen des Verf., welche ohne Beeinträchtigung auszüglich nicht gehörig wiederzugeben sind, verweisen wir unsere Leser auf das Original. Nur eine übersichtliche Zusammenstellung seiner rationellen Formeln für die Körper der Alloxan- und Paraban-Gruppe liefern wir nachstehend.

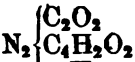
Der Verf. theilt die einzelnen Glieder dieser beiden Gruppen in vier Abtheilungen, welche er mit den Namen Ureïde, Biureïde, Uraminsäuren und Uramide belegt.

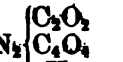
Die *Ureïde* sind substituirte Harnstoffe von 1 Molekül, die *Biureïde* von 2 Mol. Harnstoff, die *Uraminsäuren* leiten sich von dem gemischten Typus Harnstoff + Wasser ab und die *Uramide* sind Harnstoff, mit welchem durch ein mehratomiges Radical Ammoniak verknüpft ist.

In der Parabangruppe sind nun:

Ureïde.

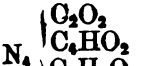

Acetylharnstoff.

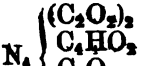

Hydantoin (Glykolylharnstoff).


Parabansäure (Oxalylharnstoff).

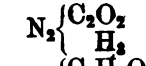
Biureïde:

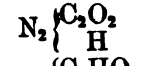
Allantoin.

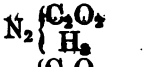

Allitursäure.


Leucoturasäure.

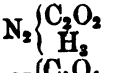
Uraminsäuren:

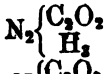

Hydantoinsäure.


Allantursäure (Glyoxylharnstoff).


Oxalursäure.

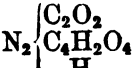
Uramide:

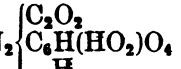

Oxaluramid.

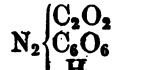

Isobiuret.

In der Alloxangruppe befinden sich:

Ureïde:

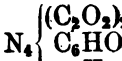

Barbitursäure (Malonharnstoff).

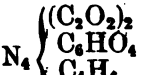

Dialursäure (Tartronharnstoff).


Alloxan (Mesoxalharnstoff).

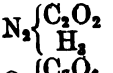
Biureïde:

Hydurilsäure.

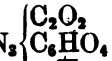

Pseudoharnsäure.


Alloxantin.

Uraminsäure.


Alloxansäure.

Uramid.


Uramil.

XL.

Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure und Hippursäure.

Die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi hat Dr. M. Herrmann in Bezug auf Benzoësäure und Hippursäure bemerkenswerthe Resultate geliefert (Ann. der Chem. u. Pharm. **132**, 75; **133**, 335).

Wenn Benzoësäure, mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser übergossen, in einer Retorte gekocht und successiv mit Natriumamalgam versetzt wird, indem man zeitweilig die beginnende alkalische Reaction der Flüssigkeit durch eingeleitetes Salzsäuregas vernichtet, dann bilden sich folgende drei Producte:

1) In der Vorlage des Apparates ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, in welchem ein Oel am Boden liegt.

2) Ein schwerflüssiges Oel, welches mittelst Aether aus dem schliesslich alkalisch gewordenen Destillationsrückstand der Retorte auszuziehen ist und zu einem krystallinischen Brei erstarrt.

3) Eine gelbliche ölige Säure, welche aus dem mit Aether erschöpften alkalischen Rückstand von Nr. 2 mittelst Zusatz von Salpetersäure abgeschieden wird.

Das in 1 enthaltene Oel bestand wesentlich aus dem Alkohol der Benzoësäure und besass alle Eigenschaften desselben, daneben hatte sich eine dem Bittermandelöl ähnliche Substanz gebildet, deren geringe Menge eine nähere Untersuchung nicht zuliess.

Die krystallinische Substanz von 2 schmilzt in kochendem Wasser und löst sich theilweis darin auf, das Geschmolzene backt auf dem Filter zu einer harzartigen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Masse zusammen. Das Filtrat giebt beim Erkalten weisse krystallinische Schüppchen, leicht in Alkohol und Aether löslich, ziemlich leicht in kochendem Wasser, aus welchem man sie umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben ist 116° C., die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_2$ oder $C_{28}H_{14}O_4$. Durch concentrirte Salpetersäure

werden sie in eine krystallinische Masse verwandelt, die auf heissem Wasser als Oel schwimmt und nadelförmig erstarrt. Durch trockne Destillation bei Zutritt von Luft verwandeln sie sich vollständig in Bittermandelöl, in einem Kohlensäurestrom dagegen in ein Sublimat zarter Nadeln und in einen harzartigen Rückstand von aromatischem Geruch. Das Sublimat von saurer Reaction löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, giebt mit Silberoxyd eine in Blättchen krystallisirende Verbindung.

Ob diese mit dem Hydrobenzoin isomere Substanz vielleicht eine Verbindung von Bittermandelöl mit einem um 2H reicheren Aldehyd sei, muss dahin gestellt bleiben, obwohl das Verhalten bei trockner Destillation unter Luftzutritt diess anzudeuten scheint.

Die unter 3 erwähnte ölige Säure hat einen widerlichen Geruch, sinkt in Wasser unter und löst sich nur sehr wenig darin auf, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Sie hat nur geringe Neigung, Salze zu bilden und diese zersetzen sich leicht an der Luft, auch sind sie sehr schwer rein darzustellen. Das Natron- und Kalksalz sind zerfliesslich und lösen sich schwer in heissem Alkohol.

Aus der Analyse des Aethyloxydsalzes, welches durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification als helle durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten wurde, stellt sich die Formel:

$$C_{18}H_{14}O_4 = C_4H_5O \cdot C_{14}H_9O_3$$

heraus. Die Zusammensetzung der Säure ist also $\dot{H} \cdot C_{14}H_9O_3$ und der Verf. nennt sie *Benzoleïnsäure*. Sie unterscheidet sich von der Benzoësäure durch einen Mehrgehalt und von der Oenanthylsäure durch einen Mindergehalt von 4H bei sonst gleicher Zusammensetzung.

Bei der Behandlung der Benzoësäure mit nascirendem Wasserstoff reducirt sich also der eine (grössere) Theil zunächst zu Bittermandelöl und dieses geht sofort unter Aufnahme von 2H in den Benzylalkohol über, der andere (kleinere) Theil nimmt direct 4H auf und bildet die Benzoleïn-

säure.

Ein ähnliches Verhalten zeigte gegen Wasserstoff in statu nascendi die Hippursäure, natürlich mit dem Unterschiede, dass das gegen Wasserstoff unempfindliche Glykokoll keine Veränderung erlitt. Es spaltete sich zunächst, wie vorauszusehen, die Hippursäure in Glykokoll und Benzoësäure und diese erlitt dann die vorher angeführten Umwandlungen, mit Ausnahme der öligen Säure (3,), an deren Stelle der Aetherauszug des mit Salzsäure versetzten alkalischen Rückstandes eine schleimige gelbliche Säure lieferte. Ob diese das entsprechende Product ist, welches aus Hippursäure + 4H besteht, konnte noch nicht festgestellt werden.

Die Ausbeute an Benzylalkohol war so beträchtlich bei verhältnissmässig geringerem Verbrauch an Natriumamalgam, dass der Verf. die Verwendung der Hippursäure zur technischen Gewinnung des Bittermandelöls für vortheilhaft ausführbar hält.

XLI.

Einwirkung von Wasserstoff auf Hippursäure.

Wenn Hippursäure in concentrirter Kalilauge gelöst der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt wird, so entweicht nach R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **132**, 271) anfangs stürmisch Wasserstoff, mit zunehmender Alkalinität immer weniger. Setzt man verdünnte Schwefelsäure zu der alkalischen Flüssigkeit, so fällt nicht mehr Hippursäure, sondern ein Oel, welches durch Wasser gewaschen werden kann.

Dieses Oel zerfällt bei Behandlung mit Aether in einen löslichen (A) und einen unlöslichen Theil (B).

Der unlösliche Theil (B), welcher auch in Wasser sich nicht löst, wohl aber in Alkohol und Alkalien, hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{24}N_2O_{12}$; seine Entstehung erklärt sich aus: $2C_{18}H_9NO_6 + 6H$. Beim Lösen mit concentrirter Salzsäure zerfällt er in Glykokoll und ein braunes Oel von un-

angenehmem Geruch und der Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_6$, entsprechend der Gleichung:

$$C_{36}H_{24}N_2O_{12} + 2\dot{H} + HCl = 2(C_4H_5NO_4, HCl) + C_{28}H_{16}O_6.$$

Das braune Oel giebt mit Baryt gekocht ein krystallisirendes Salz $C_{28}H_{14}Ba_2O_6$ und eine unlösliche harzartige Verbindung.

Der lösliche Theil (A) des Oeles ist auch in Weingeist leicht löslich und hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{19}NO_8$; seine Entstehung erklärt sich so: $C_{36}H_{24}N_2O_{12} - C_4H_5NO_4 = C_{32}H_{19}NO_8$.

Es zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure gekocht in Glykokoll, Benzylchlorür und eine Säure $C_{28}H_{14}O_6$, welche der Benzoësäure sehr ähnlich ist und Salze mit 2 Atomen Basis bildet. Diese Zersetzung geschieht in folgender Weise:

$$2C_{32}H_{19}NO_8 + 4HCl = 2(C_4H_5NO_4, HCl) + C_{28}H_{14}O_6 + 2(C_{14}H_7Cl) + 2\dot{H}.$$

In der schwefelsauren Lösung (s. oben) befindet sich ausser den Sulfaten der beiden Alkalien noch schwefelsaures Glykokoll und ein ölartiger nach und nach krystallisirender Körper von der Formel $C_{36}H_{20}N_2O_{12}$.

Diese vorläufigen Angaben, zwischen welche der Zeit nach die Mittheilung von Herrmann's Resultaten (s. vorstehende Abh.) fällt, hat der Verf. durch eine umfangreichere Abhandlung theils bestätigt, theils rectificirt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 303).

Nach der jetzigen Darlegung stellt sich nun die Zerlegung der Hippursäure mittelst Natriumamalgam in alkalischer Lösung folgendermaassen heraus:

Das erste ölartige Product besteht, wenn die Einwirkung des Amalgams nicht zu lange gedauert hat, aus einem Gemenge zweier Säuren, von denen die eine, vom Verf. *Hydrobenzylursäure* genannt, durch alkoholfreien Aether gelöst wird, während die andere *Hydrobenzursäure* genannt, ungelöst bleibt.

Die *Hydrobenzursäure*, nach Behandlung mit Wasser und Thierkohle, in Alkohol gelöst, hinterbleibt nach Ver-

dunsten des letzteren als terpentinartige, gelbliche Masse, die nach Monaten krystallinisch erstarrte. Sie besteht aus $C_{36}H_{24}N_2O_{12}$, ist geruchlos, schmilzt in kochendem Wasser ohne sich zu lösen, löst sich in kalten Alkalien und deren Carbonaten und giebt in ammoniakalischer Lösung Niederschläge mit Bleizucker (weiss), Eisenchlorid (braun), Kupfervitriol (blauweiss), Kaliumeisencyanür (weiss).

Die *Hydrobenzylursäure*, welche bei hinlänglicher Einwirkung des Amalgams das Endproduct der Zersetzung der Hippursäure ist, bildet ein schwachgelbliches Oel $C_{32}H_{21}NO_8$, welches in heissem Wasser ein wenig, in kaltem gar nicht, in Aether, Alkohol und Alkalien leicht löslich ist und sehr allmählich erstarrt. Die Säure wird durch den Luftsauerstoff verändert und liefert dann Producte von höchst widerlichem Geruch. Sie entsteht aus der Hydrobenzursäure nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrobenzurs.}}{C_{36}H_{24}N_2O_{12}} - \underset{\text{Glykokoll}}{C_4H_5NO_4} + H_2 = C_{32}H_{21}NO_8,$$

daher man sie auch durch Behandlung des hydrobenzursauren Kalis mit Natriumamalgam darstellen kann; oder aus der Hippursäure nach der Gleichung:

$$2C_{18}H_9NO_6 + 8H = C_{32}H_{21}NO_8 + C_4H_5NO_4.$$

Die Zersetzungsproducte der Hydrobenzylursäure mit Alkalien.

Sowohl für sich als auch in alkalischer Lösung an der Luft stehend nimmt die Hydrobenzylursäure 2 At. Sauerstoff auf und bildet damit die *Hydroxybenzylursäure*, $C_{32}H_{21}NO_{10}$, eine zweibasige, sehr veränderliche Säure, welche bei längerem Verweilen im Vacuo zuerst 1 At. H, schliesslich 2H abgiebt und ebenfalls eine zweibasige Säure von der Formel $C_{32}H_{19}NO_8$ liefert, welche ihrerseits durch längere Berührung mit Wasser wieder in die Hydrobenzylursäure zurückgeht. Damit unvereinbar ist, dass die längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesene Hydroxybenzylursäure ein Barytsalz von der Formel $C_{32}H_{17}Ba_2O_8$ gab.

Die Hydroxybenzylursäure ist wachsweich, krystallinisch, trocken geruchlos, feucht höchst widerlich riechend,

schmilzt zwischen 60° und 70°, löst sich nicht in kaltem Wasser, etwas in heissem, leicht in Alkohol und Aether, und in warmer concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Das Kalksalz $C_{32}H_{19}Ca_2NO_{10}$ enthält 6Ḣ und geht beim Auflösen und freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in das schwierig lösliche Salz $C_{32}H_{17}Ca_2NO_8 + 6\dot{H}$ über.

Kocht man die Hydrobenzylursäure in starker Natronlauge, so zerlegt sie sich in Benzylalkohol, Glykokoll und eine neue Säure; welche der Verf. *Hydrobenzoësäure* (Hermann, Benzoleïnsäure) nennt. Sie besteht aus $C_{14}H_{10}O_4$, denn ihr in schneeweissen Nadeln krystallisirendes Kalksalz hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8CaO_4$. Die Entstehung dieser Säure aus ihrer Muttersubstanz erklärt sich demnach so:

$$C_{32}H_{21}NO_8 + 2\dot{H} = C_{14}H_8O_2 + C_4H_5NO_4 + C_{14}H_{10}O_4.$$

Sowohl die freie Hydrobenzoësäure als auch ihr Kalksalz, gehen bei wiederholtem Lösen und Umkrystallisiren unter Sauerstoffaufnahme und Wasserverlust successive durch $C_{14}H_9O_4$ und $C_{14}H_8O_4$ in Benzoësäure über.

In kochender alkalischer Lösung zerfällt die *Hydroxybenzylursäure* in Benzylalkohol, Glykokoll und eine neue Säure, welche der Verf. *Hydroxybibenzoësäure* nannte; diese Zersetzung erklärt sich so:

$$2C_{32}H_{21}NO_{10} + 2\dot{H} = C_{14}H_8O_2 + C_4H_5NO_4 + C_{28}H_{18}O_{10}.$$

Auf ähnliche Art wie die Hydrobenzoësäure geht sowohl die freie Hydroxybibenzoësäure wie deren Salze nach und nach in Benzoësäure über.

Die Einwirkung der Salzsäure auf Hydrobenzursäure, Hydrobenzylursäure u. s. w. ist ähnlich wie die der Alkalien, aber die Zersetzung ist keine so glatte und die Producte schwieriger rein zu erhalten.

Die Hydrobenzursäure zerfällt in Glykokoll und eine stickstofffreie Säure: $C_{36}H_{24}NO_{12} + 4\dot{H} = 2C_4H_5NO_4 + C_{28}H_{18}O_8$, welche letztere sehr leicht durch Sauerstoff verändert wird, daneben in harzige Massen.

Das Barytsalz $C_{28}H_{16}Ba_2O_8 + 32\dot{H}$ bildet weisse *kugelige* Formen in Wasser und Alkohol löslich.

Die Oxybenzursäure liefert Benzylchlorür $C_{14}H_7Cl$, Glykokoll und ein Gemenge der stickstofffreien Säuren, die als braune, schmierige Masse von widrigem Geruch sich absondern. Daraus liess sich zunächst das Kalksalz der Hydroxybibenzoësäure gewinnen $C_{28}H_{16}Co_2O_{10}$, welches beim Umkrystallisiren successive in

$C_{28}H_{14}Ca_2O_7$, $C_{28}H_{14}Ca_2O_8$, $C_{28}H_{14}Ca_2O_9$ u. s. w.

bis zur Benzoësäure sich zerlegte.

XLII.

Kleinere Anmerkungen.

Von

J. G. Gentele.

I. Ueber einige Alkohole.

Berthelot hat gefunden, dass der aus Aethylengas $CH + CC_2H_3$ gebildete Alkohol $COH + CHC_2H_3, HO$ identisch ist mit dem gewöhnlichen Alkohol, nicht aber der Alkohol, der aus Propylengas und der aus Aceton dargestellte mit dem Propylalkohol.

Dieses lässt sich nach meinen Behauptungen über die Zusammensetzung der Alkohole, warum ein Theil nur Aldehyde, d. h. Acetone, ein andrer auch keine Acetone oder Aldehyde geben können, nicht nur leicht erklären, sondern voraussehen.

Der Propylalkohol ist $COH + CHC_4H_5, HO$
und giebt das Aldehyd $COH + COC_4H_5$
und die Säure $CO_2 + COC_4H_5, HO$
der aus Aceton COC_2H_3 dargestellte damit isomere ist dagegen $COC_2H_3 + CHC_2H_3, HO$ und giebt
durch Oxydation $COC_2H_3 + COC_2H_3, + HO$
d. h. wieder Aceton, und wenn sie sich weiter erstreckt, Ameisensäure und Essigsäure.

Ebenso verhält es sich mit dem aus Propylengas dargestellten, welcher mit dem letzteren Alkohol identisch ist; dann war aber das Propylengas, das verwendet wurde,

nicht das dem Aethylengas *homologe* $CH + CC_4H_5$, sondern $CC_2H_3 = C_6H_6$ entsprechend CO, worin O durch C_2H_3 substituirt ist und der Alkohol entsteht daraus folgendermassen:

$$(CC_2H_3 + CC_2H_3) + HJ =$$
$$CJC_2H_3 + CHC_2H_3, \text{ und aus}$$
$$CJC_2H_3 + CHC_2H_3 + KO,HO =$$
$$COC_2H_3 + CHC_2H_3,HO + KJ.$$

Da aber der Siedepunkt beider isomeren Alkohole, ein verschiedener ist, so scheint die Siedepunktberechnung für chemische Verbindungen, wie zwischen $C_4H_6O_2$, $C_6H_8O_2$ nicht so geradezu aus C_2H_2 mehr oder weniger geschehen zu können und es findet bei gleichem H Gehalt ein Unterschied statt, ob dieser H in einem Kohlenwasserstoff enthalten ist, oder ob er, in der substituirten Kohlensäure wie im eigentlichen Propylalkohol den O ersetzt. Der Unterschied physikalischer Eigenschaften bei gleicher atomistischer Zusammensetzung wie er sich hier ergiebt, wird schwerlich aus andern Formeln so ersichtlich werden, wie aus den meinigen.

Uebrigens erhellt aus diesen Untersuchungen, dass man nicht allein so viele Alkohole wird darstellen können, als es Acetone giebt, sondern, da man auch geschichtete Acetone herstellen kann, wie $COC_2H_3 + COC_4H_5$, so geben auch diese wiederum analoge Alkohole z. B. $COC_2H_3 + CHC_4H_5,HO$ und ihre Anzahl als Abkömmlinge von n Säuren lässt sich durch Berechnung finden. Dann kommt noch hinzu, dass Alkohole aus solchen Acetonen durch Reduction ihres Kohlenwasserstoffs beim Erhitzen entstehen können, wie aus

$$COC_2H_3 + COC_4H_5 = COC_2H_3 + CHC_4H_3,HO,$$

so dass die Anzahl aller möglichen Alkohole aus Acetonen eine unübersehbare wird. Vorerst wird es weniger der Mühe werth sein, sie zu untersuchen, als vielmehr sich damit zu beschäftigen, wie Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt sind.

Wie man erkennt, ob $C_6H_6 = CC_2H_3$, oder $CH + CC_4H_5$, Propylengas oder $CH_2 + CHC_4H_3$ Allylwasserstoff sei, welchen allen für C_6H_6 ein gleiches Atomvolum $= 2CO_2$ zukommen muss; und welche alle mit Cl wieder gleich zusammen-

gesetzte aber nicht identische Verbindungen geben werden, nämlich $CClC_2H_3$, $CHCl + CClC_4H_5$ und $CH_2 + CH(C_4H_3Cl_2)$. In letzterem Falle geht der Allyllwasserstoff in gechlorten Propylwasserstoff über, wie der Allylalkohol mit 2H in Propylalkohol

$$COH + CHC_4H_3, HO + 2H = COH + CHC_4H_5, HO.$$

Wenn der Propylalkohol $COH + CHC_4H_5, HO$ in $CClH + CHC_4H_5$, Chlorpropyl, und dieses in Cyanpropyl übergeführt wird $= CCyH + CHC_4H_5 = CN + CC_6H_7$, welches mit HO in Buttersäure $CO_2 + COC_6H_7, HO$ und HAd nach den bekannten Gleichungen übergeht, so wird auch der aus Aceton dargestellte isomere Propylalkohol, $CCyC_2H_3 + CHC_2H_3$, eine Cyanverbindung geben und diese eine Buttersäure. In ersterer wäre das Hydrosupercarbür das in der CO_2 den O ersetzt $CH + CHC_4H_5 = C_6H_7$; in der zweiten wäre es $(CC_2H_3 + CHC_2H_3) = C_6H_7$, und auch hier wird ein Unterschied beider Säuren sich herausstellen müssen, wenn in nichts anderem, so doch in den Zersetzungsproducten der so erhaltenen Buttersäuren durch Oxydationsmittel.

H. Ueber die Milchsäuren.

Die synthetische Darstellung der Fleischmilchsäure durch Vermittelung des Glykolchlorhydrins, $CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO$, d. h. des einfachchlorirten Aethylalkohols, welcher mit KCy zuvörderst in $CH_2 + CO(CH_2 + CCy), HO$ überführt wurde, und welche letztere Verbindung sich dann mit Natronlauge in fleischmilchsaures Kali zersetzte, wie Wislicenus (dies. Journ. **89**, 248) gezeigt hat, lehrt eine neue Art Säuren kennen, welche indess bei weitem keine so complicirten Formeln erfordern, wie sie Wislicenus für diese Milchsäure als $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ aufgestellt hat. Wie sich die Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl $CyC_2H_3 + 2HO = CN + CC_2H_3 + 4HO = CO_2 + COC_2H_3, HO + NH_3$ ganz einfach darstellen lässt, indem der Process darauf beruht, dass das substituirte geschichtete Kohlenoxyd $CN + CC_2H$ in die geschichtete substituirte Kohlensäure

übergeht, wie die Cyansäure $CyO,HO = CN + CO,HO + 3HO$ in $CO_2 + CO_2, 3HO$, in wirkliche Kohlensäure, so findet dieses auch mit der Verbindung $CH_2 + CO(CH_2 + CCy), HO$ statt, welche auch als geschichtete substituirte Oxalsäure angesehen werden kann.

Die Zersetzung dieser Verbindung erfolgt mit $NaO + 3HO$ nach der Gleichung:

$$CH_2 + CO, CH_2 + CCy + NaO, 3HO$$
$$= CH_2 + CO, NaO + CH_2 + CO, CO_2 + COH + NH_3.$$

Diese Fleischmilchsäure ist also ganz einfach ameisensaures Glykoloxyd + Glykolalkohol, oder $(CH_2 + CO, CO_2 + COH) + CH_2 + CO, HO$, worin HO durch MO vertretbar ist.

Sie unterscheidet sich also wesentlich von der gewöhnlichen Milchsäure, welche $COH + COC_2H_3, CO_2 + COH, HO$ ist, und es wird sich herausstellen, dass zwar letztere mit MO_2, SO_3 Aldehyd giebt nicht aber erstere, welche durch oxydirende Körper blos Oxalsäure und Kohlensäure geben wird.

Wenn diese Ansicht über die Zusammensetzung der Fleischmilchsäure die richtige ist, dann giebt es noch einen anderen Weg dieselbe herzustellen. Man hat nämlich aus $CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO$ Glykolchlorhydrin $+ CO_2 +$ $+ COH, MO$ ameisensaures Metalloxyd

$$= CH_2 + CO, CO_2 + COH, CH_2 + CO, HO$$

dieselbe Verbindung $+ MCl$. Auch wird aus $CH_2 +$ $+ CCl(CH_2 + CCl)$ aus Chloräthylen $+ CO_2 + COH, MO$ $= CH_2 + CO(CH_2 + CCl)CO_2 + COH, HO + MCl$ ameisensaures Chlorhydrin ebenso entstehen wie das essigsaure Chlorhydrin, und aus $CH_2 + CO(CH_2 + CCl)CO_2 + COH, HO$ wird mit AgO, HO gleichfalls die Fleischmilchsäure gebildet werden.

Es wird sich hieraus zeigen, dass eine Reihe von Säuren auf diese Art entstehen, die mit der Fleischmilchsäure homolog sind. Substituirt man nämlich ein ameisensaures MO bei der gegebenen Zersetzung durch ein essigsaures MO, so erhält man nothwendiger Weise $(CH_2 + CO, CO_2 +$ $+ COC_2H_3), CH_2 + CO, HO$ und so weiter; aber letztere Verbindung entsteht auch aus dem essigsauren Glykolchlorhydrin,

denn $CH_2 + CO(CH_2 + CCl)CO_2 + COC_2H_3 + AgO,HO =$
$= CH_2 + CO,CO_2 + COC_2H_3,CH_2 + CO,HO + AgCl.$

Es giebt demnach folgende *isomere Säuren:*
a) $COH + CHC_2H_3,CO_2 + CO_2,HO$, *Aethylkohlensäure,*
b) $COH + COC_2H_3,CO_2 + COH,HO$, *Milchsäure,*
c) $(CH_2 + CO,CO_2 + COH)CH_2 + CO,HO$, *Fleischmilchsäure,*
welche, wie ganz ungezwungen aus diesen Formeln hervorgeht, ein verschiedenes Verhalten zeigen müssen. Wenn Strecker seiner Zeit gefunden hat, dass die Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure beim Erhitzen übergeht, Würtz, dass $CH_2 + CO,HO$ der Glykolalkohol beim Erhitzen mit ZnCl in Aldehyd sich umsetzt, $2(CH_2 + CO,HO) = COH + COC_2H_3$, (wodurch die substituirte Oxalsäure in die substituirte Kohlensäure, nämlich das Aldehyd übergeht), so ergänzen sich die beiden Thatsachen und bestätigen die von mir gegebene Formel für die gewöhnliche und hier wiederum für die Fleischmilchsäure, in welcher $2(CH_2 + + CO,HO)$ dieselbe Umsetzung beim Erhitzen statt hat. Ausserdem ist doch wohl Formel b und c einfacher als die von Wislicenus aufgestellte, und hat noch den Vorzug, dass in den Säuren weder Carbonyl, Aethylen, auch sonst nichts Unbekanntes und Undarstellbares angenommen ist.

Wie einfach die Bildung der homologen Glykolsäure, die der Glyoxylsäure und ihre Zersetzungen durch meine Formeln erklärt werden kann, ist in meinen früheren Abhandlungen gezeigt. Die neuerdings mit Erfolg gekrönte Darstellung der Glyoxylsäure aus Oxalsäure, der Glykolsäure aus beiden kann wohl nicht einfacher erklärt werden als folgendermaassen:

$CO_2 + CO,HO = CO_2 + CO,HO + H =$
$= COH + CO + CO_2 + CO,HO$, Glyoxylsäure, $+ HO$.
$CO_2 + CO,HO + CO_2 + CO,HO + 4H =$
$= (COH + COH) + CO_2 + COH,HO)$, Glykolsäure, $+ 2HO$.
$(COH + CO),CO_2 + CO,HO$, Glyoxylsäure $+ 2H =$
$= COH + COH,CO_2 + COH,HO$, Glykolsäure.

Auch hat Wislicenus die Bildung der Milchsäure aus Aethylglykolaldehydsäure $COC_2H_3 + CO,CO_2 + CO,HO$ = Pyrotraubensäure mit Erfolg versucht, wie sich diese

aus obiger Formel leicht ergiebt, dass es geschehen könne, denn

$$COC_2H_3 + CO, CO_2 + CO, HO + 2H =$$
$$= COC_2H_3 + COH, CO_2 + COH, HO,$$

wo durchaus wieder nicht nöthig ist, nach irgend welchen Radicalen sich umzusehen, die man der Pyrotraubensäure zu geben hätte.

Es giebt noch eine zweite Art Säuren, die der Glykolsäure homolog sind, und die sich synthetisch darstellen lassen. Frankland hat nämlich durch Einwirkung von Zinkäthyl, ZnC_4H_5, auf oxalsaures Aethyloxyd eine Säure hervorgebracht, welche dieselbe empirische Zusammensetzung hat wie Leucinsäure.

Man kann aus der Bildung von Glykolsäure aus Oxalsäure durch disponirten H leicht schliessen, was der Vorgang mit ZnC_4H_5 auf oxalsaures Aethyloxyd sein wird. Bei der Bildung von Glykolsäure aus Oxalsäure nimmt Zink O theils aus der Säure, theils aus dem HO auf, und der H des letzteren ersetzt dann theils O. Analog ist die Zersetzung jedenfalls mit ZnC_4H_5, und sobald bei ersterer Zersetzung das Zn H entwickelt, wirkt das vorhandene Zn mit diesem wie ZnH.

Setzt man dieses voraus, so ist die Gleichung für die Zersetzung von oxalsaurem Aethyloxyd mit ZnC_4H_5 folgende:

$$2(CO_2 + CO, COH + CHC_2H_3) + 2ZnC_4H_5 =$$
$$= 2(COC_4H_5 + CO, COH + CHC_2H_3) + 2ZnO.$$

Erstere Verbindung entspricht dem Glyoxal, verbunden mit Aethyloxyd.

Die freie, dem Glyoxal homologe Verbindung $COC_4H_5 +$ $+ CO$ würde sich mit 2HO in die Säure

$$COC_4H_5 + COH, COC_4H_5 + CO_2, HO$$

zersetzen, aber in Verbindung mit Aethyloxyd zersetzt sie sich nach der Gleichung:

$$2(COC_4H_5 + CO, COH + CHC_2H_3) + 2HO =$$
$$= COC_4H_5 + COH, COC_4H_5 + CO_2, COH + CHC_2H_3$$
Aethyloxydverbindung der Säure
$$+ (COH + CHC_2H_3, HO = \text{Alkohol}).$$

Und die von Frankland beim Vermischen obigen ersten Zersetzungsproductes mit HO bemerkte Entwickelung von $C_6H_6 = CH_2 + CHC_2H_3$ ist nur eine Folge des eingemengten überschüssigen ZnC_4H_5.

Der Weg ist also gefunden, die Säure:

$$COC_4H_5 + COH, COC_4H_5 + CO_2, HO$$

herzustellen. Mit ZnC_2H_3 würde die Säure

$$COC_2H_3 + COH, COC_2H_3 + CO_2, HO$$

entstehen, mit ZnH die Säure

$$COH + COH, CO_2 + COH, HO$$

und ebenso die Reihe der Säuren aufwärts.

Frankland's Säure wird sich nun vorläufig von der Leucinsäure darin unterscheiden, dass ihr Oxydationsproduct entweder nur Propionsäure oder CO_2, COC_4H_5 und Propionsäure sein wird, wie aus der Formel für sie ersichtlich ist.

III. Ueber die Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleïnsäure.

Seitdem ich meine Ansichten über die Zusammensetzung dieser Säuren gegeben, sind einige Bildungen der Bernsteinsäure und Maleïnsäure bekannt geworden, welche meine Formeln durchaus bestätigen. Ich gebe nur einige Gleichungen, um darzuthun, wie einfach sich die Vorgänge hierdurch erklären lassen.

$$COH + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO),$$ Aepfelsäure.

Reduction durch disponirten H.

$$COH + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO) + 2H =$$
$$= CH + CC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO),$$ Bernsteinsäure.

Reduction durch H in C_2H_3

$$= CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO),$$ Maleïnsäure.

1) Einwirkung von disponirtem H.

$$CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO) + 2H =$$
$$= CH + CC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO),$$ Bernsteinsäure.

2) Einwirkung von Cl, Br etc.

$$CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO) + 2Br =$$
$$= CH + CC_2(HBr_2), 2(CO_2 + CO, HO)$$

Brombernsteinsäure,

hieraus:

$$CH + C(C_2HBr_2), 2(CO_2 + CO, HO) + 2Na =$$
$$= CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO) + 2NaBr,$$

worin $(C_2HBr_2) = (CHBr + CBr)$.

Ueber die Citronensäure und Aconitsäure.

Auch hier kann ich meine Formeln bestätigen, nur ist Citronensäure statt

$$COC_2H_3 + COC_2H_3, 3(CO_2 + CO, HO) =$$
$$= COC_2H + COC_2H_3, 3(CO_2 + CO, HO).$$

Die Aconitsäure bildet sich daraus durch Reduction des Acetons durch H in C_2H_3 nach folgender Gleichung:

$$COC_2H + COC_2H_3, 3(CO_2 + CO, HO) =$$
$$= CC_2H + CC_2H, 3(CO_2 + CO, HO) = \textit{Aconitsäure.}$$

Nun muss aus der Aconitsäure entstehen mit disponirtem H:

$$CC_2H + CC_2H, 3(CO_2 + CO, HO) + 2H =$$
$$= CC_2H + CC_2H_3, 3(CO_2 + CO, HO),$$ Citronensäure,

mit Br, Cl:

$$CC_2H + C(C_2HBr_2), 3(CO_2 + CO, HO)$$ und hieraus mit 2Na wieder Aconitsäure + 2NaBr.

Die aus beiden Säuren hauptsächlich entstehende Itaconsäure ist der Bernsteinsäure und Maleïnsäure homolog und

$$= CC_2H + CC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO),$$

daraus entsteht nun nach Kekulé

$$CC_2HBr_2 + CC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO)$$

die Bibrombrenzweinsäure, welche einerseits durch Substitution des Br mit H Brenzweinsäure, andererseits durch Einwirkung des Br auf C_2H_3 die Säure

$$CC_2H + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO) + 2HBr$$

geben muss. Letztere Säure aber ist Kekulé's Aconsäure. Sie wird nun ihrerseits wieder in

$$CC_2H_3 + CC_2H_3, 2CO_2 + COHO$$
$$CC_2HBr_2 + CC_2HBr_2, 2(CO_2 + CO, HO)$$

übergeführt werden können. Hier ist ersichtlich, wie es sich mit den Säuren verhält, die einen *sogenannten nicht gesättigten Kohlenwasserstoff enthalten.* Wenn die mit der Maleïnsäure isomere Fumarsäure dagegen $CO_2 + COC_2H, HO$

ist, so wird auch sie mit Br in $CO_2 + COC_2HBr_2, HO$ übergehen; mit disponirtem H in $CO_2 + COC_2H_3, HO$, in Essigsäure, mit AgO in $CHO + CO, CO_2 + CO, HO$, in Glyoxylsäure u. s. w. Der in sämmtlichen diesen Verbindungen enthaltene nicht gesättigte Kohlenwasserstoff ist einfach C_2H, welcher durch Reduction von $C_2H_3 = (CH_2 + CH)$ entstanden ist.

Solche Kohlenwasserstoffe giebt es in Menge. Der zweite in der Reihe der Säuren, die der Ameisensäure homolog sind, wenn der erste C_2H in der Fumarsäure $CO_2 + COC_2H, HO$ ist, ist in der Acrylsäure $CO_2 + COC_4H_3, HO$ enthalten, worin $C_4H_3 = (CHC_2H + CH)$ ist. Daher geht die Acrylsäure mit disponirtem H theils in ihr Aldehyd, theils in Propionsäure über, nämlich in $CO_2 + COC_4H_5, HO$, worin $C_4H_5 = (CHC_2H_3 + CH)$ ist. Die Acrylsäure muss auch aus Bibrompropionsäure durch Entziehung des Brom entstehen. $CO_2 + CO(CH(C_2HBr_2) + CH)HO =$

$= CO_2 + CO(C_4H_3Br_2)HO = CO_2 + COC_4H_3, HO + 2Br.$

Alle Säuren, die der Ameisensäure homolog sind und daher ein Aceton geben, wie Benzoësäure, worin der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_5$ ist, enthalten solche Kohlenwasserstoffe, wenn die Anzahl der Atome C grösser ist, als die Anzahl der Atome H in der Säure, und es wird daher auch gelingen, in diese Säuren H hineinzuschieben, wie es bei einigen, wie bei der Zimmtsäure schon mit Erfolg versucht worden ist.

IV. Ueber die Dicyansäure.

Nach Th. Poensgen, Jahresber. von H. Will, 1863, p. 310, wird durch Einwirkung von Jodcyan, JCy, auf Harnstoff, COAd, nach der Gleichung $2(COAd) + JCy$ Cyanharnstoff, Cyancarbamid erhalten, welcher also $C_4H_3N_3O_2$ sein soll. Die Benennung dieser Verbindung ist indessen unrichtig, denn ein Cyanharnstoff müsste sein:

$COAd + COCy$ oder $COCy + COCy$.

Das Product ist indessen wahrscheinlich $CyAd, CyO, HO$ und wohl identisch mit Ammelid, Gmelin's Handbuch, IV. Aufl., p. 166, obwohl sein Verhalten gegen Säuren nicht

dasselbe zu sein scheint. Indessen lässt sich dieser Verbindung auch die Formel CNAd + COCy,HO geben, und es wird sich herausstellen, dass Basen, wie AgO, die Stelle von HO darin vertreten können, wie im Ammelid. Das Verhalten gegen Alkalien ist hingegen dasselbe wie bei Ammelid, wenn man auf das Zwischenproduct keine Rücksicht nimmt, welches Poensgen durch Einwirkung von Barythydrat und NO_3 auf diese Verbindung erhalten hat.

Dieses Product, eine Säure, welche Poensgen Dicyansäure nennt, hat in krystallisirtem Zustande die Formel $C_4N_2H_2O_4 + 3$ aq., und in Verbindung mit Basen ist sie $C_4N_2MHO_4$ oder $C_4N_2M_2O_4$, ist also zweibasisch und isomer mit der Cyansäure.

Eine Gleichung, wie die Dicyansäure beim Einwirken von Barythydrat mit wenig HO bei 130° neben HAd CO_2,BaO entsteht, ist nicht aufzufinden, es muss daher jedenfalls noch ein Nebenproduct entstehen, welches nicht aufgesucht und wahrgenommen worden ist.

Giebt man dem obigen sogenannten Cyanharnstoff die Formel CNAd + COCy,HO, so geht die Einwirkung von NO_3 nach folgender Gleichung vor sich:

$$CNAd + COCy,HO + NO_3 =$$
$$= CNO + COCy,2HO + HO + HO + 2N,$$

und die Einwirkung ist ähnlich der auf andere Aminsäuren, wo dann Ad durch N ersetzt wird. Kurz es entsteht statt der geschichteten einbasischen substituirten Kohlensäure CNAd + COCy,HO, worin COCy mit der Base CNAd gesättigt sein wird, die geschichtete substituirte Kohlensäure CNO + COCy,2HO, worin 2 At. O durch N und Cy vertreten sind.

Hier ist nichts auffallend, als dass CNO und COCy jede dieser Säuren mit 1 Atom HO verbunden sind, indessen ist es ein zu bemerkendes Factum, welchem man wohl ausweichen könnte, wenn man ihr die Formel

$$(CO_2 + CON) + CO_2 + COAd$$

geben würde, allein wenn man auch annehmen wollte, dass die Ag und Hg Verbindungen

$$(CO_2 + CON) + CO_2 + CONHg_2$$

entstehen könnten, so wird doch keineswegs KO und NaO

von $CO + COAd$ zu $CO_2 + CONHK$ etc. reducirt werden, wie es zur Bildung der Salze C_4NHKO_4 erforderlich ist. Die Säure gehört also in die Reihe substituirter Kohlensäuren, und wenn daher in solchen O durch N ersetzt ist, so nehmen sie 1 At. durch MO ersetzbares HO auf.

Ihr Zerfallen in wirkliche Kohlensäuren und HAd ergiebt sich aus der Gleichung:

$$CON + COCy + 2HO + MO,HO =$$
$$= CO_2 + CO_2 + NH_3 + CyO,MO,$$

aber letztere Verbindung zersetzt sich ebenfalls in $2CO_2 + NH_3$ und ist höchstwahrscheinlich Zwischenproduct. Dass sich bei der trocknen Destillation Cyansäure bildet ergiebt sich als eine Folge der Reduction von $CON + COCy, 2HO$ in $2(CN + CO,HO) = 2(CyO,HO)$.

Die Existenz, so wie angeführt, substituirter Kohlensäuren ist indessen nicht zu bezweifeln. Ist Ammelid nicht identisch mit dem sogenannten Cyanharnstoff Poensgen's so beruht das verschiedene Verhalten beider Körper darin, dass der eine CyAd, CyO, HO, der andere $CNAd + COCy,HO$ ist.

Es finden sich sonst ähnliche Verhältnisse. Der Parabansäure habe ich die Formel $CyAd, 2(CO_2 + CO)$ gegeben, was dasselbe ist wie $(CO_2 + COCy) + (CO_2 + COAd)$; so ist sie ein Anhydrid beider geschichteter Säuren. Wenn sie in die zweibasische Oxalursäure übergeht, geschieht es offenbar, indem CyAd sich vereinigen und die Oxalursäure erfolgt,

$$(CO_2 + COCy) + CO_2 + COAd + 2HO =$$
$$= CyAd, 2(CO_2 + CO,HO),$$

welche nun selbst, wenn $CyAd + 2HO$ in $2COAd$ übergeht, in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, oder in Oxalsäure bei Gegenwart fixer Alkalien und CO_2 und HAd, den Producten der Zersetzung des Harnstoffs selbst.

Wenn man die Formel der Cyanursäure

$$CyAd, 2CO_2, CyO,HO$$

auflöst, so ist, weil $CyO,HO = CN + CO,HO$, dieselbe

$$= (CNAd + COCy,HO) + 2CO_2) =$$
$$= CyAd + CO_2 + CN + CO_2 + CO,HO =$$
$$= (CO_2 + CNAd) + (CO_2 + COCy,HO),$$

es erfolgt nun aus folgender Zusammenstellung die Ursache der Isomerie der 3 Säuren.

$CyO, HO = C_2NHO_2$, Cyansäure = $CN + CO, HO$.

$C_4N_2H_2O_4$, Dicyansäure = $CON + COCy, 2HO$.

$C_6N_3H_3O_6$, Cyanursäure = $CO_2 + CNAd + CO_2 + COCy, HO$.

Die Neigung der ersteren Verbindung, in $CO_2 + CO_2, NH_3$ überzugehen, rührt sowohl von N her, der H aufnimmt, um NH_3 zu bilden, als von dem substituirten CO und dem vorhandenen CO O aufzunehmen, um CO_2 zu bilden. Dieselbe Tendenz findet sich bei der zweiten Verbindung.

V. Ueber Chrom-Schwefelcyanammonium.

Von A. Reinicke wurden Versuche über eine solche Verbindung bekannt, die in diesem Journ. **90**, p. 218 aufgeführt sind. Der erhaltenen Verbindung ist die Formel $4(C_2NS_2)N_2Cr_2H_5, H, H$ gegeben, als einer Verbindung von 4 At. CyS, HS mit 2 At. NH_3, worin in 2 At. NH_3 3 At. H durch Cr_2 vertreten seien und 1 At. H durch M vertretbar ist. Eine solche Vertretung ist nach meiner Ansicht nicht allein neu, sondern völlig unzulässig.

Die angeführte Verbindung wird sein:

$Cr_2S_3, HS, HAd + 2(CyAd, CyS, HS)$ oder

$Cr_2S_3, HS, HAd + 2(CNAd + CSCy, HS)$.

Das Schwefelchrom ist mit 1 At. HS, HAd und mit 2 At. der in die Klammer eingeschlossenen Amidsäure verbunden und in Cr_2S_3, HS verbindet sich nur dieses HS mit HAd und in den Verbindungen mit Metallen entsteht aus Cr_2S_3, HS, HAd Cr_2S_3, MS, während HAd abgeschieden wird, so dass diese Verbindungen sind

$Cr_2S_3, MS + 2(CyAd, CyS, HS)$.

Wirken Säuren oder Alkalien ein, so wird aus $Cr_2S_3HS + 3HO$ jedenfalls $Cr_2O_3 + 4HS$ gebildet; und aus

$2(CyAd, CyS, HS) + 4HS$ entsteht $4CyS, HS + 2HAd$,

welches die Zersetzung dieser Verbindungen sehr einfach erklärt.

MO ersetzen nur in Cr_2S_3, HS den H unter Bildung von HO. Sobald ein Ueberschuss löslicher MO hinzukommt, *die nicht völlig* durch dieses HS zersetzt werden, wirkt

dieser auf Cr_2S_3. Wäre dieses nicht so, so müsste die Verbindung:

$$Cr_2S_3, MS, 2(CyAd, CyS, MS)$$

hervorgebracht werden können. Dass diess nicht gelingt, ist eine Folge davon, dass $Cr_2S_3 + 3MO$ sich vorher in $Cr_2O_3 + 3MS$ zersetzt, ehe

$$2(CyAd, CyS, HS) \text{ in } 2(CyAd, CyS, MS)$$

übergeht, und gerade dieses Verhalten beweist die Richtigkeit der von mir gegebenen Formel. CyAd, CyS, HS ist das von Völckel untersuchte Phajensulfid (s. d. Journ. **74**, 199), welches die Schwefelverbindung des Cyans ist, die dem Ammelid CyAd, CyO, HO entspricht. Das Ammelid zersetzt sich mit Alkalien auf analoge Weise nach der Gleichung:

$$CyAd, CyO, HO + 2HO = 2(CyO, HO) + HAd,$$

allein die entstandene Cyansäure bleibt nicht wie CyS, HS unzersetzt, sondern zerfällt bei der Gegenwart der überschüssigen Alkalien in $2CO_2$ und HAd.

VI. Ueber Brodie's sogenannte Hyperoxyde organischer Säureradicale.

Die von Brodie ausgeführte Darstellung von Verbindungen zunächst der Säure-Anhydride von der Formel $\dot{C}O_2 + \dot{C}O\dot{H}$, wo $\dot{H}$ einen Kohlenwasserstoff bezeichnet, mit A[illegible] scheint anzudeuten, dass es Verbindungen $CO_3 + CO\dot{H}$ den[illegible]ebt und somit auch eine Kohlensäure CO_3 entsprechend [Ad][illegible]O_3, welche nur viel unbeständiger ist als letztere, und viel aus[illegible]ichter in CO_2 und O zerfällt, als SO_3 in SO_2 und O, ird[illegible]elche diess auch in höherer Tempratur thut.

Mit dieser Anmerkung will ich einerseits Chemiker, [illegible]elche dazu Zeit finden, veranlassen zu versuchen, ob nicht [illegible]OCl mit BaO_2 oder HO_2, oder PbO_2 etc. in $CO_3 + BaCl$, [illegible]HCl, PbCl etc. überzuführen ist, wobei zu ermitteln sein [illegible]wird, unter welchen Umständen die hervorgehende Verbindung CO_3 am beständigsten sein wird.

Bei der Bildung des Ozons in atmosphärischer Luft neben PO_3 und HO_2 wäre es denkbar, dass auch CO_3 wie HO_2 aus HO, aus vorhandener CO_2 entsteht. Es ist sogar

denkbar, dass Ozon gerade CO_3 ist, wenn bei seiner Bildung überall die Abwesenheit oder Gegenwart von CO_2 nicht berücksichtigt worden ist, denn die sogenannten Hyperoxyde Brodie's zeigen ein so dem Ozon ähnliches Verhalten, dass man nothwendigerweise auf einen derartigen Zusammenhang denken muss.

Anmerkung. Claus und v. Babo fanden, dass der ozonisirte O vollständig von KJ unter Abscheidung von J absorbirt werde. Das muss auch der Fall sein mit CO_3; denn $CO_3 + KJ = CO_2, KO + J$ (Ann. der Chem. u. Pharm. Suppl. **2**, 297).

v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 207) fand, dass Ozon mit allen organischen Stoffen CO_2 bildet.

Da Ozon sich um so reichlicher bildet, je trockner die angewendete Luft oder O-Gas ist, so wird, wenn CO_3 = Ozon ist, bei der Darstellung von CO_3 die Gegenwart von HO vermieden werden müssen. Ob Ozon wirklich CO_3 ist oder nicht, dürfte sich zuvörderst ergeben durch den Versuch, ob das bei der Zersetzung des Ozons mit KJ erhaltene KO wirklich KO oder CO_2, KO ist. Ozonisirte organische Substanzen, z. B. Terpentinöl, enthalten vielleicht gerade deswegen CO_3, weil die in ihnen gebildete CO_2 zugleich theilweise in CO_3 übergeht?

VII. Ueber den Pseudoharnstoff Buttlerow's.

Buttlerow hat einen Alkohol dargestellt, welcher die Zusammensetzung des Butylalkohols hat, und den derselbe Pseudobutylalkohol oder 3fach-methylisirten Methylalkohol nennt; ich übergehe seine Bildungs- und Darstellungsweise, sowie die Ansichten über seine Zusammensetzung. Ich habe in meinen Abhandlungen über organische Verbindungen (dies. Journ. **78** u. **79**) behauptet, dass es 3 verschiedene dem Methylalkohol entsprechende Alkohole gebe, wo in $COH + \underset{\text{H}}{\underset{|}{C}}HH, HO$ 1 bis 3 Atome H durch Kohlenwasserstoffe H ersetzt sein können, wo H entweder derselbe oder verschiedene Kohlenwasserstoffe sein können, und dass dieselben sämmtlich substituirte Kohlensäuren sind. Ich habe

auch gezeigt, dass wenn $\overset{|}{H}$ Kohlenwasserstoffe bedeutet, der Alkohol

$$COH + CH\overset{|}{H}, HO \quad (a$$
$$CO\overset{|}{H} + CH\overset{|}{H}, HO \quad (b$$
$$CO\overset{|}{H} + C\overset{|}{H}\overset{|}{H}, HO \quad (c$$

a) ein Aldehyd und eine Säure,
b) nur ein Aldehyd = einem Aceton,
c) kein Aldehyd geben könne.

Jetzt hat sich meine Vorausbestimmung über die Existenz dieser Alkohole auf eine eclatante Weise bestätigt.

Man hat nun 3 Alkohole, in denen in der Formel $COH + CHH, HO$ des Methylalkohols alle 3 Atome H durch $\overset{|}{H}$, durch C_2H_3 ersetzt sind.

1) $COH + CHC_2H_3, HO$, sogenannter Aethylalkohol, giebt ein Aldehyd und eine Säure.
2) $COC_2H_3 + CHC_2H_3, HO$, der aus Aceton dargestellte, mit dem Propylalkohol isomere Alkohol, er giebt durch Oxydation wieder Aceton.
3) $COC_2H_3 + C(C_2H_3)_2, HO$, Buttlerow's Pseudobutylalkohol, isomer mit $COH + CHC_6H_7, HO$. Er giebt kein Aldehyd oder Aceton.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ersieht man, wie einfach hier die Formeln für diese Verbindungen ausfallen, und wie sich aus denselben sogleich das Verhalten derselben absehen lässt.

Buttlerow giebt

für 1) die Formel: $\left.\begin{matrix}\text{Є}H_2\text{Є}H_3\\ H\end{matrix}\right\}\text{Ѳ}$,

„ 2) „ „ $\left.\begin{matrix}\text{Є}H(\text{Є}H_3)\text{Є}H_3)\\ H\end{matrix}\right\}O$,

„ 3) „ „ $\left.\begin{matrix}\text{Є}H_2(\text{Є}H(\text{Є}H_3)\text{Є}H_3)\\ H\end{matrix}\right\}\text{Ѳ}$,

und nimmt daher an, dass die Substitution durch C_2H_3 in C_2H_3 selbst stattgefunden habe, welche Formeln doch nicht ausdrücken, warum nur 1) Säure und Aldehyd giebt (s. Buttlerow, Bullet. de la Soc. Chim. de Paris. Nouv. Ser. II. p. 106. Aout 1864).

Den Alkoholen 3) entsprechen als organische Verbindungen:

$$SnOC_2H_3 + Sn(C_2H_3)_2, HO \text{ und}$$
$$SnOC_2H_3 + Sn(C_2H_3)_2, SO_2$$

ist homolog mit der noch nicht dargestellten Verbindung $COC_2H_3 + C(C_2H_3)_2, SO_3$, welche wieder homolog mit $COH + CHC_2H_3, SO_3$ = schwefelsaures Aethyloxyd ist.

Das Trimethylzinnoxydhydrat ist also ein Alkohol.

Hierher gehört auch die Verbindung, welche Adolf v. Oefele (Ann. der Chem. u. Pharm. **132**, p. 82) hergestellt hat. Es ist diese, wie obige Alkohole eine substituirte $CO_2 + CO_2$, und Zinnsesquimethyloxyd substituirte $SnO_2 + + SnO_2$, eine substituirte $SO_2 + SO_2$, und zwar $= SOC_4H_5 + + S(C_4H_5)HO$ wieder ein Alkohol, von dem derselbe auch die Chlorverbindung $SClC_4H_5 = S(C_4H)_5 + PtCl_2$ hergestellt hat.

Von Alkoholen des Schwefels ist diess das erste entdeckte Glied, homolog dem Pseudobutylalkohol Buttlerow's, wo die den H in $SOH + SH_2, HO$, welcher unbekannt ist, substituirenden Kohlenwasserstoffe C_4H_5 sind, während die Säuren der Alkohole

$$SOH + SH_2, HO = SO_2 + SOH, HO$$

unterschweflige Säure homolog der Ameisensäure und

$$SOH + SHC_2H_3, HO = SO_2 + SOC_2H_3, HO$$

Hobson's Methyldithionsäure, entsprechend

$$CO_2 + COC_2H_3, HO$$

der Essigsäure bereits früher bekannt sind. Es ist vielleicht möglich, aus Hobson's Methyldithionsäure durch Einwirkung von H den Alkohol $SOH + SHC_2H_3, HO$ herzustellen, ähnlich wie die Darstellung der Aldehyde und Alkohole durch Reduction einiger Säuren erfolgreich versucht worden ist.

Der Weg, alle 3 Alkohole darzustellen, ist nun angebahnt. Acetone und geschichtete Acetone, z. B. $COC_2H_3 + + COC_4H_5$ liefern Alkohole der zweiten Art, z. B. $COC_2H_3 + + CHC_4H_5, HO$. Die Alkohole der dritten Art erhält man nach Buttlerow's Methode; indem man die dem Chloracetyl entsprechenden Verbindungen anderer Säuren und statt ZnC_2H_3, ZnC_4H_5 andere homologe Verbindungen anwendet, erhält man andere dem Pseudobutylalkohol ent-

sprechende Alkohole, in denen der H in $COH + CHH, HO$ durch verschiedene Kohlenwasserstoffe substituirt ist.

VIII. Ueber Xenol und Toluol.

Wenn die Benzoësäure $CO_2 + COC_{12}H_5, HO$ ist, ihr Aldehyd $COH + COC_{12}H_5$, ihr Alkohol $COH + CHC_{12}H_5, HO$, so ist das sogenannte Toluol $CH_2 + CHC_{12}H_5$. Die vollständig durch H und $C_{12}H_5$ substituirte Säure $CO_2 + COH, HO$, deren dem Toluol entsprechende Verbindung $CH_2 + CH_2$ ist. Tollens und Fittig haben nun gezeigt, wie diese letzteren $CH_2 + CH_2$ entsprechenden Kohlenwasserstoffe hergestellt werden können, und diese Facta bestätigen wieder meine Auffassungsweise der Constitution organischer Verbindungen. Indem sie gleichen Atomen Jodmethyl und Monobrombenzol $(CH_2 + CHJ) + (C(C_4H)_2 + CBrC_2H_3)$ das Jod und Brom durch Na entzogen, erhielten sie das Methylphenyl $CH_2 + CH(C_{12}H_5) = CH_2 + CH(C(C_4H)_2 + CC_2H_3)$ das identisch mit dem Toluol gefunden wurde. Auf gleiche Weise würde diese und die ihr analoge Verbindungen auch nach folgender Gleichung entstehen:

$$(CH_2 + CHCl) + (C(C_4H)_2 + CHC_2H_3) =$$
$$= (CH_2 + CH(C_{12}H_5) + HCl,$$

und somit würde sich z. B. der Aethylwasserstoff auch nach der Gleichung:

$$(CH_2 + CHCl) + (CH_2 + CH_2) =$$
$$= CH_2 + CH(CH_2 + CH) + HCl$$

ergeben, und ebenso der Propylwasserstoff aus

$$CH_2 + CHCl + (CH_2 + CH(C_2H_3) =$$
$$= CH_2 + CH(C_4H_5) + HCl.$$

Man kann also nicht sagen, dass das Toluol methylisirtes Phenol ist, vielmehr ist wie $CH_2 + CH_2$ das Toluol eine substituirte geschichtete CO_2, wie $CH_2 + CH_2$, nur dass es statt 4 At. H den Kohlenwasserstoff H enthält.

Wenn Fittig gefunden hat, dass Methyl-Benzyl dagegen identisch mit Alkohol ist, so erklärt sich dieses ganz einfach aus folgender Gleichung.

$$(\dot{C}H_2 + CHC_{12}H_5) + (CH_2 + \dot{C}HCl) =$$
$$= CH_2 + C(C_2H_3)C_{12}H_5 + HCl$$

nach welcher diese Verbindung ebenfalls entstehen würde.

Xylol ist demnach $(CH_2 + CH_2)$ in welchem 2 At. H durch die 2 Kohlenwasserstoffe C_2H_3 und $C_{12}H_5$ ersetzt sind. Es kann nun bei der Oxydation keine der Ameisensäure homologe Säure mehr liefern, in der die beiden Kohlenwasserstoffe noch enthalten sind, da in den der Ameisensäure homologen Säuren nur 1 Kohlenwasserstoff den H der Ameisensäure $CO_2 + COH;HO$ vertreten kann. Es entstehen also andere Oxydationsproducte der Kohlenwasserstoffe selbst, deren Natur von der Beschaffenheit der letzteren abhängt.

Die Verschiedenheit zwischen Methyl-Benzyl und Aethyl-Phenyl ergiebt sich aus der folgenden Gleichung:

$$(C(C_4H)_2 + CHC_2H_3) + (CH_2 + CClC_2H_3) =$$
$$= C(C_4H)_2 + C(C_4H_5, C_2H_3) + HCl \text{ oder}$$
$$= CH_2 + CC_{12}H_5, C_2H_3) + HCl$$

woraus man ersieht, dass diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe nur darin sich unterscheiden können, ob $C_{12}H_5$, oder C_2H_3 denjenigen O vertritt, der den O in CO oder den O in CO_2 vertritt, d. h. darin, ob der eine oder andere das 1. oder 2. At. O in CO_2 substituirt. Da in $CH_2 + CH_2$ bei 2 Kohlenwasserstoffen, welche H vertreten die vier Stellungen:

$$CHC_2H_3 + CHC_{12}H_5$$
$$CHC_2H_3 + CC_{12}H_5, H$$
$$CC_2H_3, H + CC_{12}H_5, H$$
$$CC_2H_3, H + CHC_{12}H_5$$

möglich sind, so ersieht man ausserdem noch, dass es vier isomere derartige Verbindungen geben wird, deren Verhalten gegen Oxydationsmittel etc. verschieden ausfallen wird.

IX. Ueber die Bildung der der Ameisensäure homologen Säuren.

Da nun dargethan worden ist, dass die Salylsäure Benzoësäure ist, so ist es nicht mehr zweifelhaft, dass der Weg,

auf dem die Salylsäure dargestellt worden ist, für alle der Ameisensäure homologen Säuren anwendbar sein wird. Säuren also von der Formel $COH + CH\dot{H}, CO_2 + CO_2, HO$, worin $\dot{H}$ einen Kohlenwasserstoff bedeutet, können also in die Säuren $CO_2 + CO(CH\dot{H} + H)HO$ überführt werden, wenn denselben einfach 2 Atome O direct oder indirect entzogen werden. So liefert nämlich die Salicylsäure

$$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, CO_2 + CO_2, HO - 2O =$$
$$= CO_2 + COC_{12}H_5, HO$$

Benzoësäure, oder die erst sogenannte Salylsäure. Es ist nun die Frage, ob diese Zersetzung nicht geradezu durch passende Reductionsmittel, Natriumamalgam etc. bewerkstelligt werden kann. So müsste dann z. B. äthylkohlensaures Natron mit Na nach der Gleichung

$$COH + CHC_2H_3, CO_2, CO_2, NaO + 2Na =$$
$$= CO_2 + CO(CH + CHC_2H_3), HO + 2NaO =$$
$$= CO_2 + CO(C_4H_5)HO + 2NaO$$

propionsaures Natron und Natron liefern; diese Gleichung verdient eine Prüfung.

XLIII.

Notizen.

1) Verhältniss des Albumins zum Caseïn.

Durch die Fällung essigsaurer Lösungen von Eiweiss und Käsestoff mit Kaliumplatincyanür hat Schwarzenbach (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 185) Niederschläge erhalten, aus denen er die Aequivalente beider Körper ermittelte und sie in sehr einfacher Beziehung zu einander fand.

Der Niederschlag, den eine mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte, von den Membranen abfiltrirte und nach dem Ansäuern mit Essigsäure nochmals filtrirte Lösung von Hühnereiweiss lieferte, war eine anfangs kleisterartige dann mehr käseähnliche Masse, die auf dem Filtrum völlig von Salzen frei gewaschen, feucht abgenommen werden muss;

sonst trocknet sie als durchsichtige glasartige Masse auf dem Papier äusserst fest. Dieses Eintrocknen geschieht unter derselben Erscheinung an Luft, oder über Schwefelsäure, oder bei höherer Temperatur, die bis 120° gesteigert werden darf. Getrocknet ist die Verbindung hart, spröde und leicht zerreiblich und zersetzt sich beim Glühen leicht unter Hinterlassung reinen Platinschwamms.

Der Rückstand an Platin betrug im Mittel 5,56 p.C., und auf Grund dessen berechnet sich nach Abzug von H und 2Cy das Aequivalent des mit dem Platincyanür vereinigten Albumins nahezu so gross, wie es Lieberkühn früher gefunden = 1612.

Der Schwefelgehalt der Verbindung schwankte zwischen 2,1 und 2.2 p.C., im geringsten Fall war er = 1,85 p.C.

Der Caseïnniederschlag unterscheidet sich von dem des Albumins dadurch, dass er sich in der Mitte des Gefässes zu einem dichten Coagulum zusammenzieht, und dass er viel schwieriger vollständig zu verkohlen ist, da er zuvor zu schmelzen scheint. Er hinterliess im Durchschnitt 11,264 p.C. Platin und zwischen 0,9 und 1,1 p.C. Schwefel, also nahezu die Hälfte von dem des Albumins.

Beiderlei Verbindungen lösen sich feucht im Ueberschuss des Kaliumplatincyanürs auf und werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

Es sind demnach Eiweiss und Caseïn blos durch die Hälfte des Aequivalents unterschieden, und wenn man für Albumin dieses = 1612, für Caseïn = 806 setzt, so würde die Rechnung für die Platincyanverbindung sich so gestalten

		in 100.	Atome.				
Pt	98,7	5,59	1	Pt		11,18	1
$Cy_2 + H$	53	3.00	1	$Cy_2 + H$		5,43	1
Albumin	1612	91,41	1	Caseïn	806	83,39	1

2) Allylamin, Zersetzungsproduct des Senföls.

Die Umwandlung der sogen. Nitrile in Aminbasen (s. Mendius, dies. Journ. **88**, 304) liess erwarten, dass die Sulfocyanüre der Alkoholradicale vielleicht zu einer ähnlichen Verwandlung sich würden anwenden lassen. Darum

veranlasste Will den Dr. C. Oeser zu Versuchen mit dem Senföl (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 7). Theoretisch dürfte man, wenn aller Kohlenstoff bei der neuen Verbindung verblieben und Wasser aufgenommen wäre, entweder auf diese Zersetzung: $C_6H_5\overset{\text{II}}{C}y + 4H = \left.\begin{matrix}C_8H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + (HS)_2$ hoffen, oder auf diese: $C_6H_5\overset{\text{II}}{C}y + H_6 = \left.\begin{matrix}C_8H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2HS$. Es trat aber keine von beiden ein, sondern unter Aufnahme von Wasser spaltete sich das Senföl in Schwefelwasserstoff, Allylamin und Kohlensäure

$$C_6H_5\overset{\text{II}}{C}y + 4\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2HS + 2\ddot{C}.$$

Das zu den Versuchen dienende Senföl, welches zuvor von jeder Spur Cyanallyl befreit war, wurde in weingeistiger Lösung mit Zink und Salzsäure mehrere Tage digerirt. Dabei entwichen Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die saure vom Weingeist und überschüssigem Senföl durch Destillation befreite Lösung gab bei der Destillation mit Kali ein alkalisches Destillat, und dieses bei Sättigung mit Salzsäure und Verdampfen zuerst Würfel von Salmiak, dann ein in Nadeln krystallisirendes zerfliessliches Salz. Dieses wurde mit starkem Alkohol gelöst, der Verdunstungsrückstand nochmals mit Kali destillirt und dabei das *Allylamin* als flüssige Base erhalten, die nach Entwässern über Kali den constanten Siedepunkt 58° und das spec. Gew. = 0,864 bei 15° zeigte. Das Allylamin ist farblos, ziemlich dünnflüssig, riecht penetrant ammoniakalisch und lauchartig, veranlasst Niessen und Thränenreiz, schmeckt scharf, brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich unter Erwärmung mit Wasser in allen Verhältnissen und fällt die Salze der Thonerde, des Eisenoxyds, Quecksilberoxyds, Silber- und Kupferoxyds, letztere beide im Ueberschuss lösend. Die Zusammensetzung war:

				Berechnet nach C_6H_7N.
C	63,52	64,26	63,64	63,16
H	13,20	13,07	12,72	12,28

Das salzsaure Salz gab mit Platinchlorid zuerst ein dunkles Doppelsalz, welches noch etwas Platinsalmiak ent-

hielt, dann aber schön orangegelbe monoklinische Prismen von der Formel $C_6H_7NHCl + PtCl_2$; deren Platingehalt 37,01 (berechnet 37,5) war.

Das neutrale *schwefelsaure Allylamin* bildet luftbeständige federförmige Krystallaggregate.

---

3) Eine dem Alizarin isomere Verbindung

haben Martius und Griess aus Naphthalin gewonnen (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 375) und zwar auf folgende Weise:

Es wurde Binitronaphthylalkohol, $C_{20}H_6(NO_4)_2O_2$, mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei eine schön krystallisirende Doppelverbindung $C_{20}H_6(NH_2)_2O_2HCl + 2SnCl$ resultirte. Diese in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und mit Kali übersättigt, gab bei Luftzutritt eine gelbe krystallinische Base, $C_{20}H_8N_2O_2$, welche prachtvoll gefärbte und krystallisirte Salze liefert. Wird diese Base mit Alkohol oder Wasser gekocht, so spaltet sie sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_8N_2O_2 + 2\dot{H} - NH_3 = C_{20}H_7NO_4.$$

Letztere Verbindung ist indifferent, krystallisirt in gelbrothen Nadeln und wird durch kochende Salzsäure in Ammoniak und die dem Alizarin isomere Substanz gespalten:

$$C_{20}H_7NO_4 + 2\dot{H} - NH_3 = C_{20}H_8O_6.$$

Diese krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether. Wie Alizarin sublimirt sie bei vorsichtigem Erhitzen und wird durch Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure verwandelt. Die gelbrothe Lösung desselben wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, wodurch sie sich vom Alizarin unterscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird nicht von ihr gefärbt, dagegen Seide und Wolle gelb. Mit Basen bildet sie schön krystallisirte Salze.

---

4) Leucinimid.

Von der rationellen Formel des Leucin, $C_{12}\overset{H_2}{\underset{H}{H_{10}}}O_2\left\{\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}\right.$, ausgehend vermuthete Dr. Kohler, dass es vielleicht unter Wasserverlust in ein Imid übergehen werde, und diess hat sich bestätigt (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 367).

Der Verf. gewann das zu seinen Versuchen erforderliche Leucin durch Zersetzung des Valeral-Ammoniaks mit Blausäure und Salzsäure (s. dies. Journ. **93**, 78) und fällte es aus der salzsauren Lösung mittelst Ammoniak, was dem Limpricht'schen Verfahren mittelst Bleioxyds vorzuziehen ist, weil viel Leucin als schwerlösliche Bleiverbindung beim Chlorblei bleibt.

Das getrocknete Leucin wurde in einem Strom trockner Salzsäure bis 220—230° erwärmt, schmolz bei 210°, gab viel Wasser ab (bis 20 p.C.) und verwandelte sich in eine bräunliche krystallinische Masse. Diese löste man in warmem absoluten Alkohol und erhielt beim Erkalten gelbe Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in farblose feine Nadeln übergingen. Die Analyse derselben führte zu der Formel $C_{12}H_{11}NO_2 = \overset{C_{12}H_{10}O_2}{\underset{H}{}}\}N$. Sie sublimirten ohne zu schmelzen in der Wärme, lösten sich nicht in Wasser, Ammoniak, Kali und verdünnten Säuren, dagegen in starker Salpetersäure. Ihre Entstehung erklärt sich einfach durch: $C_{12}H_{13}NO_4 - 2\dot{H} = C_{12}H_{11}NO_2$.

Diese Substanz ist schon vor langer Zeit von Bopp, Hesse und Limpricht und Erlenmeyer als Leucinsäurenitril beschrieben, der Verf. zieht aber mit Recht den Namen Leucinimid vor.

Die Vermuthung Erlenmeyer's, dass dieser Körper nicht ein directes Zersetzungsproduct der Eiweisstoffe sei, sondern durch wiederholtes Abdampfen der leucinhaltigen Flüssigkeit, findet nur insofern Bestätigung, als bei Behandlung der Eiweisskörper mit concentrirter Schwefelsäure die zur Bildung des Leucinimids erforderliche Temperatur von 220° erreicht werden mag, nicht aber, dass es aus Leucin beim Verdampfen seiner weingeistigen Lösung sich bilden soll.

Dass das Leucinimid nicht mehr die basischen Eigenschaften des Leucins besitzt, erklärt der Verf. dadurch, dass in letzterem nur 1 Wasserstoffatom des Ammoniaks durch die Hälfte, in ersterem 2 Wasserstoffatome durch das ganze Säureradical $C_{12}H_{10}O_2$ ersetzt sind. Aehnlich ists beim Acetamid und Biacetamid.

Da nach der Rechnung der Wasserverlust des Leucins beim Uebergang in das Imid nur 14 p.C. betragen sollte, so mussten noch andere Zersetzungen nebenher gegangen sein. In der That enthielt der salzsaure wässrige Auszug des Umwandlungsproducts noch etwas Salmiak und salzsaures Amylamin.

---

5) Lactimid.

Auf ganz analoge Art wie Kohler (s. die vorstehende Notiz) das Leucinimid darstellte, hat Dr. J. Preu das Alanin in Lactimid übergeführt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 372).

Das braune Erhitzungsproduct löst sich in Wasser und Weingeist. Es wurde seine wässrige Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, wobei ammoniakalisch riechende Dämpfe entwichen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung in Alkohol verdunstet.

Das Lactimid $C_6H_5NO_2$ schied sich in farblosen Nadeln oder Blättchen aus, die bei 275° schmolzen, vorsichtig erhitzt unzersetzt sublimirten, sonst sich bräunten und den Geruch von Aldehyd und Ammoniak verbreiteten. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu bitterer Lösung, die keine Niederschläge mit Metallsalzen giebt.

Die geringe Ausbeute an Lactimid bei dieser Operation erklärt sich daraus, dass ein Antheil des Alanins in Aethylamin zerfällt.

---

6) Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther.

Wenn nach Saytzeff (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 329) gleiche Theile cyansaures Kali und Monochlor-

essigäther, mit dem 10fachen Volum 90proc. Alkohols gemischt, in einem Apparat, der mit umgekehrtem Kühler versehen ist, so lange Zeit gekocht werden, bis der Geruch des Monochloressigäthers nicht mehr bemerkbar ist, so scheidet sich Chlorkalium ab, und die vom Weingeist befreite gelbliche Lösung scheidet, zur Syrupsconsistenz verdampft, eine Menge weisser Krystalle von Allophansäureäther, $C_4H_5O.C_4H_3N_2O_5$, ab, die durch Aether aus dem Syrup extrahirt wurden.

Der rückständige Syrup enthielt zwei Säuren, die man mit kohlensaurem Baryt neutralisirte und zur Krystallisation verdampfte. Das eine Barytsalz krystallisirte, das andere bildete im Exsiccator eine gummiähnliche Masse.

Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Barytsalz, bildet kleine perlglänzende Krystalle, unlöslich in Alkohol und Aether, die beim Erhitzen im Kölbchen sich schwärzten und cyanwasserstoffhaltige Dämpfe entwickelten, mit Kalilauge gekocht Ammoniak abgiebt und hierbei in eine neue noch nicht näher untersuchte Säure übergeht.

Die Analysen des krystallisirten bei 100° getrockneten Barytsalzes führten zu der Formel $C_{12}H_{11}BaN_2O_{10}$. Davon gehen bei 150° 2 Aeq. Wasser weg, also besteht das wasserfreie Salz aus $C_{12}H_9BaN_2O_8$. [Es ist nicht recht deutlich aus den Angaben des Verf. ersichtlich, ob die bei 100° getrocknete Substanz die obige Zusammensetzung $C_{12}H_{11}$... besitzt, also bei 100° vom Krystallwasser noch gar nichts sich entfernt hat, oder ob nur ein leichteres oder schnelleres Abgeben des gesammten Krystallwassers bei 150° stattfindet. D. Red.]

Die freie Säure dieses Barytsalzes krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, leicht löslich in Wasser und Aether, ziemlich unbeständig, und scheint beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dieselbe amorphe Säure überzugehen, deren gummiartiges Barytsalz oben erwähnt ist.

7) Vorkommen des Rubidiums und Cäsiums in plutonischen Silicaten.

Da diese beiden Alkalien bis jetzt nur (mit Ausnahme des Pollux und Lepidoliths) in Quellwässern oder deren künstlichen oder natürlichen Mutterlaugen, so wie in Pflanzenaschen aufgefunden sind, so haben sich gleichzeitig Laspeyres und Engelbach damit beschäftigt, dieselben in älteren plutonischen Gesteinen aufzusuchen*).

Dr. Laspeyres hat als Material seiner Untersuchungen die sogen. Melaphyre zwischen Rhein und Saar gewählt (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 349) und zwar zunächst den Melaphyr von Norheim bei Kreuznach. Es haben diese plutonischen Gesteine besonderes geognostisches Interesse, da sie in naher Beziehung zu den Soolen sowohl von Münster am Stein wie von Dürkheim stehen. Der Verf. hat diese Gesichtspunkte speciell hervorgehoben, und wir verweisen bezüglich ihrer auf das Original. Gleichzeitig hat der Verf. auch bemerkenswerthe Erfahrungen über die Vertheilung der genannten Alkalien in dem plutonischen Gestein gemacht, welche noch weiter Gegenstand seiner Forschung sein werden. Den Gehalt an Cäsiumoxyd fand der Verf. = 0,00038 p.C., den an Rubidiumoxyd = 0,000298 p.C. in jenem Melaphyr.

Engelbach (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 123) hat den oberhessischen Basalt zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht, und zwar den von Annerod (bei Giessen). Er fand in ihm kein Cäsium, aber mehr Rubidium als Laspeyres im Melaphyr. Der Verf. hat ausserdem eine Anzahl Metalle in dem Basalt gefunden, nämlich Kupfer (0,014 p.C.), Titan (1 p.C. Säure), Kobalt, Blei und Zinn (Spuren), endlich Chrom (0,026 p.C. $\ddot{C}r$) und Vanadin (0,012 p.C. $\ddot{V}$). Die letzteren beiden Metalle, welche sich schon in 2 Grm. Basalt ermitteln lassen, fand der Verf. auch in dem Basalt von Geiselstein, dem Trachydolerit von

*) Ich habe schon 1862 das Vorkommen von Rubidium im Orthoklas vor nachgewiesen, dies. Journ. 86, 448. Erdmann.

Londorf, Nephelindolerit von Meiches und im Posidonienschiefer von Giessen.

---

8) Verhalten des Nitrobenzols gegen Natriumamalgam.

Wird eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol, mit Essigsäure und Natriumamalgam versetzt, so tritt nach A. Werigo (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 176) ohne Wasserstoffentwickelung Reduction zu Azobenzid und Benzidin ein.

In einer gewissen Periode scheidet Wasser aus der braunen Lösung ein braunes krystallinisches Pulver ab, welches aus Azobenzid, Benzidin und Nitrobenzol besteht, zuletzt entfärbt sich die Lösung und dann schlägt Wasser nur weisses Benzidin nieder.

Das Azobenzid hatte Schmelzpunkt und Zusammensetzung von Mitscherlich's Azobenzid $C_{24}H_{10}N_2$.

Das Benzidin wurde aus der alkoholischen Lösung durch Schwefelsäure ausgefällt und das Sulfat aus Ammoniak krystallisirt, wobei reines Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, in silberweissen Schuppen anschoss.

Azobenzid verbindet sich direct mit Brom, und die Verbindung *Bibromazobenzid* oder *Bibrombenzidin* krystallisirt in goldgelben Nadeln $C_{24}H_{10}N_2Br_2$, welche sich in Alkohol und Aether ziemlich schwer lösen, bei 205° schmelzen und in irisirenden Nadeln sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe und Zusatz von Wasser scheidet hellbraune Flocken ab. Durch Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. wird es in der Wärme gelöst und in ein Nitroproduct verwandelt, welches in strohgelben Nadeln krystallisirt. Diese sind *Nitrobibrombenzidin*, $C_{24}H_9(NO_4)Br_2N_2$. Sie lösen sich sehr leicht in Alkohol, schmelzen bei 159°, kochen bald darauf und zerlegen sich in höherer Temperatur.

---

9) Salzsäuregas und Zinkamid

vereinigen sich nach Dr. H. Peltzer (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 52) nicht direct zu Zinkammoniumchlorid,

$N\left\{\begin{matrix}H_2\\Zn\\H\end{matrix}\right\}Cl$, sondern es tritt eine Zerlegung des Zinkamids ein, und unter Wasserstoffaufnahme entsteht das bekannte Doppelsalz von Chlorzink und Salmiak:

$$2ZnNH_2 + 2HCl = ZnCl + NH_4Cl.$$

Die ätherische Lösung des Zinkäthyls wurde mit trocknem Ammoniakgas behandelt, wobei das Zinkamid entstand, und der Aether in einem trocknen Wasserstoffstrom abgedunstet. Dann leitete man trocknes Chlorwasserstoffgas ein, hierauf wieder Wasserstoff und schliesslich behandelte man das Product der Einwirkung mit Alkohol. Es blieb ein weisser Rückstand, welcher aus Zinkäthylat und anderen Oxydationsproducten des Zinkäthyls nebst einem Theil des Doppelsalzes $ZnCl + NH_4Cl$ bestand, welches sich aus der alkoholischen Lösung reichlich in weissen monoklinischen zerfliesslichen Säulen ausschied.

Quecksilberamid lässt sich aus Quecksilberäthyl und Ammoniak gar nicht darstellen.

Die erwähnten Versuche stellte der Verf. an, um Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob die bekannten Verbindungen des Ammoniaks mit Metallchlorüren oder auch mit wasserfreien Sauerstoffsalzen als Verbindungen eines durch Metalle substituirten Ammoniums anzusehen seien. Im Fall der Bejahung durfte man directe Verbindung einer Wasserstoffsäure mit einem Metallamid erwarten.

Die obigen Experimente des Verf. sind nun dieser Ansicht nicht günstig; trotz dessen betrachtet der Verf. sie nicht als entscheidend, weil der Umbildung des Zinkamids in das Doppelsalz möglicherweise die Entstehung der eigentlichen Ammoniumverbindung $\left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$ vorangegangen sein könnte, welche sich dann erst durch Zutritt von Chlorwasserstoff in das Doppelsalz umwandelte:

$$\left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + HCl = ZnCl + NH_4Cl.$$

XLIV.

Die endgültige Entscheidung in dem Streite über die chemische Constitution der Kieselsäure, nebst einigen sich daran knüpfenden Folgerungen.

Von
Th. Scheerer.

Der in wichtige Gebiete chemischer und physikalischer Wissenschaften tief eingreifende Meinungszwiespalt über die Zusammensetzung der Kieselsäure — ob SiO_3 oder SiO_2? — hat fast volle drei Decennien gedauert. Die wechselnden Phasen, welche der daraus entsprungene Streit durchlief, die verschiedenen Waffen und Kampfarten, deren man sich dabei bediente, sind von so eigenthümlichem Interesse, dass ihnen auch nach der endlichen Entscheidung eine gewisse Bedeutung in der Geschichte der Chemie zukommen dürfte. Anfänglich, zu Berzelius Lebzeiten, trat die Ansicht von der Diatomie der Kieselsäure — SiO_2 — nur als eine Absonderlichkeit, man kann fast sagen als kühne Bizarrerie auf; dennoch gewann sie durch günstige Verhältnisse allmählich so viel Boden, dass Berzelius sich veranlasst sah, nachdrücklich dagegen anzukämpfen*). Nach dem Tode dieses chemischen Heros, der neben Wage und Gewicht auch das kritische Schwert in trefflicher Weise zu handhaben verstand, erneuerte die oppositionelle Partei ihr Streben nach Herrschaft, indem sie theils gewissen Thatsachen physikalischer Natur — welche höchstens als Wahrscheinlichkeitsgründe gelten konnten — einen entscheidenden Werth im chemischen Streite beilegte, theils sich auf ein später als irrthümlich erkanntes chemisches Factum zu stützen suchte (das angebliche Verhalten der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali). Durch diesen *modus procedendi* irre geführt, liessen sich nicht bloss neuerungsliebende Jünger der Wissenschaft für die diatome

*) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. 3, p. 1200—1204.

Hypothese gewinnen, sondern selbst ältere Forscher wurden schwankend in ihrer Meinung, ja zu vorschnellen Apostaten. So geschah es, dass nicht allein in Schriften beschränkterer Tendenz, sondern sogar in chemischen, mineralogischen und metallurgischen Lehr- und Handbüchern (z. B. von O. B. Kühn, Leopold Gmelin, Rammelsberg) die diatome Zusammensetzung der Kieselsäure und ihre Consequenzen als *ausgemachte Wahrheiten* hingestellt und allen Andersschliessenden octroyirt wurden; ein Verfahren, welches für die zahlreichen Anhänger der älteren Ansicht eine durch vielfache Wiederholung lästige Arbeit involvirte: das Umgestalten der vielen chemischen Formeln, in denen Si eine Rolle spielt. Bei manchen Mineralien genügte diess nicht einmal, sondern man musste hier — weil die nach der diatomen Hypothese entworfene Formel dem analytischen Resultate zu viel Gewalt anthat — auf die Sauerstoffverhältnisse zurückgehen. Solchem störenden Umsichgreifen einer Irrlehre setzten die Anhänger der Berzelius'schen Triatomie, im Gefühle ihrer unerschütterlichen Ueberzeugung meist nur eine ausharrende, friedliebende Ruhe entgegen. Das vollkommen Unzureichende dieser Art des Widerstandes im vorliegenden Falle erkennend, entschloss ich mich zu activem Vorgehen. Durch Arbeiten und Aufsätze, die ich nachstehend zu citiren mir erlaube, vermehrte und verstärkte ich den zu Gunsten einer triatomen Constitution der Kieselsäure sprechenden Thatbestand.

1) Versuche über die Menge der Kohlensäure, welche bei höherer Temperatur aus kohlensauren Alkalien durch Kieselsäure ausgetrieben wird, nebst Folgerungen hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung der Kieselsäure. In Wöhler und Liebig's Annalen der Chem. u. Pharm., **116**, 129—160.

2) Ueber die atomistische Constitution der Kieselsäure, abgeleitet aus der specifischen Wärme des Siliciums. Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 1862, p. 152—156, sowie Pogg. Ann. **118**, 182—185.

3) Hat die Kieselsäure die Zusammensetzung SiO_2 oder SiO_3? Im 4. Hefte der Leopoldina, 1864, und in dies. Journ. **91**, 415—444.

In der Abhandlung 3 stellte ich sämmtliche Beweisgründe zusammen, von denen die Berzelius'sche Ansicht unterstützt wird, und verglich dieselben mit den angeblichen Stützpunkten der gegentheiligen Ansicht. Das Resultat dieser vergleichenden Abwägung fiel so entschieden günstig für SiO_3 und ungünstig für SiO_2 aus, dass letztere nur allenfalls noch als eine Privat-Hypothese fungiren konnte, welche *in parenthesi* zu hegen Niemandem verboten ist. Somit war nun wohl eine fernere allgemeinschädliche Wirksamkeit der SiO_2 gelähmt, allein sie selbst noch immer nicht — in ihren Schlupfwinkeln — ganz vernichtet. Diese verdienstliche That war Prof. Geuther*) vorbehalten, welcher, in Folge Wöhler's schöner Entdeckung des Leucons und Silicons, ein neues Oxyd des Siliciums darstellte, dessen Sauerstoffgehalt *zwei Drittel* von dem der Kieselsäure beträgt. Da ferner in Wöhler's Leucon — wie ich nachgewiesen habe**) und auch Geuther überzeugt ist — sich uns ein Siliciumoxydhydrat von der Zusammensetzung $SiO.\dot{H}O$ präsentirt, so kennen wir gegenwärtig als Oxydationsstufen des Siliciums:

SiO	SiO_2	SiO_3
(Leucon.)	(Geuther's Oxyd.)	(Kieselsäure.)

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Reihe noch durch das Silicon vermehrt, für welches Geuther in seiner gedachten Abhandlung die Formel $Si_2O.\dot{H}O$ aus den analytischen Resultaten Wöhler's ableitet.

Nach Ermittelung einer solchen Oxydationsstufenreihe wäre es mehr als überflüssig, näher darauf hinzuweisen, wie durch sie auch der letzte Wahrscheinlichkeitsrest der einst so kühnen Hypothese einer Kieselsäure SiO_2 zu Trümmern zerfällt. Das Vorhandensein unserer Siliciumoxyde in Verbindung mit den betreffenden anderen, in meiner Abhandlung 3 beigebrachten Thatsachen, liefern einen so *vollständigen, endgiltigen Beweis für die chemische Constitution der Kie-*

*) Ueber das Verhalten des Siliciumcalciums und Siliciummagnesiums zu Stickstoff und über eine neue Oxydationsstufe des Siliciums. Jenaische Zeitschr. 2, 2 (1865) p. 203—219; daraus in dies. Journ. 95, 424.

**) Leopoldina, 1864, Heft 4, p. 79. Dies. Journ. 91, p. 431 u. 432.

selsäure = SiO_3, dass es wohl wenige Säuren giebt, für deren atomistische Zusammensetzung uns mehr und gewichtigere Beweise zu Gebote stehen.

Durch diese definitive Entscheidung über die atomistische Constitution der Kieselsäure ist nicht blos ein alter Streit beendet, sondern zugleich, was nicht minder wichtig, eine sichere Grundlage zum Weiterbauen erworben. Aus der feststehenden Triatomie der Kieselsäure folgt unmittelbar, dass *alle Beweise, welche man für die Diatomie dieser Säure aufgestellt hatte, entweder auf unrichtigen Schlüssen oder unrichtigen Voraussetzungen beruhten.* Halten wir hier daher eine kleine Revüe, in der guten Absicht, durch die Erkenntniss des Unrichtigen auf die Fährte des Richtigen zu gelangen.

Als irrthümliche Beweise für eine Zusammensetzung der Kieselsäure = SiO_2 wurden unter anderen folgende aufgestellt.

A. *Die nach* Marignac *stattfindende Isomorphie gewisser Haloid-Doppelsalze*, wie namentlich

Kieselfluorstrontium = $3SrF + 2SiF_3 + 6HO$ *)

und Zinnfluorstrontium = $SrF + SnF_2 + 2HO$ (a).

Diese Isomorphie glaubten einige Forscher nicht anders erklären zu können, als mittelst Annahme einer Kieselsäure SiO_2 und des sich daraus ergebenden Atomgewichtes Si = 14, wodurch dann die Formel des Kieselfluorstrontiums umgestaltet zu

$$3SrF + 3SiF_2 + 6HO =$$
$$= SrF + SiF_2 + 2HO \text{ (b)},$$

also in ihrer letzteren Form (b) identisch wird mit der Formel des Zinnfluorstrontiums (a). Wir wissen jetzt mit Sicherheit, dass diese Erklärung unzulässig, weil das Atomgewicht von Si nicht = 14, sondern = 21. Vollkommen zulässig ist es dagegen, die Formel des Zinnfluorstrontiums mit 3 zu multipliciren und sie in dieser Umgestaltung mit der Formel des Zinnfluorstrontiums zu vergleichen:

Kieselfluorstrontium = $3SrF + [Si_2]F_6 + 6HO$ (1).

Zinnfluorstrontium = $3SrF + [Sn_3]F_6 + 6HO$ (2).

---

*) Bei Annahme des aus SiO_3 abgeleiteten Atomgewicht des Siliciums = 21.

Zwischen den Formeln (1) und (2) besteht einzig und allein der — durch die Einklammerung hervorgehobene — Unterschied, dass an der Stelle, wo in Formel (1)

2Si

auftritt, in Formel (2) dafür

3Sn

enthalten ist. Daraus folgt: *dass für* 2 *Atome* Si *ohne Formveränderung* 3 *Atome* Sn *in jene Verbindung einzutreten vermögen.* Dieser besondere Fall des polymeren Isomorphismus kann nichts Befremdendes haben; um so weniger als derselbe nicht allein durch analoge Fälle, sondern auch anderweit unterstützt wird. In Folge verschiedener Glimmeranalysen*), bei denen sich Titansäuregehalte bis zu 3,64 p.C., ja sogar — beim Astrophyllit**) — bis zu 8,84 p.C. ergaben, wurde ich längst auf die Nothwendigkeit hingeführt: $2SiO_2$ polymer-isomorph mit $3TiO_2$ anzunehmen, was gewissermassen dasselbe sagen will als 2Si isomorph mit 3Ti und daher auch mit 3Sn.

B) *Die gleiche Krystallform von Rutil* (TiO_2), *Zinnstein* (SnO_2) *und Zirkon* ($ZrO_3 . SiO_2$). Bekanntlich deutete G. Rose diese Thatsache zu Gunsten einer SiO_2, indem er glaubte, die Zirkonerde als ZrO_2 und den Zirkon als $ZrO_2 . SiO_2$ betrachten zu dürfen. Von unserem jetzigen Standpunkte dagegen können wir den Grund dieser Isomorphie in folgenden Verhältnissen suchen.

3 Atome Rutil = 3Ti + 6O.
3 Atome Zinnstein = 3Sn + 6O.
1 Atom Zirkon = (2Zr + Si) + 6O.

In jedem dieser drei Fälle sind 3 Atome Radical mit 6 Atomen Sauerstoff verbunden, wodurch sich als eigenthümliche Art von Isomorphismus herausstellt: die Vertretung von sowohl 3Ti als 3Sn durch 2Zr + Si.

C. *Atomvolum, Dampfdichte u. s. w. gewisser Siliciumverbindungen im Vergleich zu analogen Verbindungen des Zinns, Titans u. s. w.* Auf solche Verhältnisse hatte man, wie bereits erwähnt, einen ganz besonderen Werth gelegt, ja sie als entscheidende Thatsachen in Anschlag gebracht. Was ich

*) Zeitschrift der deutschen geol. Gesellsch., Bd. **14**, p. 55—71.
) Pogg. Ann. **122, 107—138.

diesen Behauptungen, besonders in meiner oben angeführten Abhandlung 3, früher entgegenstellte (vergl. dies. Journ. **91**, 438—442), hat gegenwärtig seine vollste Bestätigung gefunden, nämlich dass man derartige *physikalische* Thatsachen nur mit grösster Vorsicht zur Entscheidung über die chemische Constitution von Verbindungen benutzen darf, dass dieselben aber *in Betreff* der atomistischen Zusammensetzung *der Kieselsäure* geradezu *auf Abwege* führen.

Der neue Beitrag zur Erkenntniss des polymeren Isomorphismus, welcher sich aus der Thatsache A ergiebt, veranlasst mich zur Hinzufügung folgender Bemerkungen.

Durch genaue und zahlreiche Mineralanalysen habe ich dargethan, dass die in gewissen Silicaten auftretende Thonerde die Rolle einer Säure spielt, und zwar in der Weise, dass 3 Atome AlO_3 für 2 Atome SiO_3 polymer-isomorph vicariiren. Auch diese thatsächliche Erscheinung hatte man versucht, zu Gunsten einer diatomen Constitution der Kieselsäure zu deuten, weil, bei Annahme einer solchen Zusammensetzung, 2 Atome SiO_3 zu 3 Atomen SiO_2 werden, wodurch sich dann jenes polymere Vicariiren auf das Vertreten von 3 Atomen AlO_3 durch 3 Atome SiO_2, also von *ein* Atom AlO_3 durch *ein* Atom SiO_2 reducirt. Neben der scheinbaren Vereinfachung glaubte man hierbei zugleich die Umgehung einer *polymeren* Isomorphie erreicht zu haben.

Dass letzteres aber, trotz des diatomen Zwanges, nicht einmal der Fall war, liegt auf der Hand; denn die Isomorphie von 1 Atom Thonerde

$$= 2Al + 3O$$

und 1 Atom Kieselsäure, angenommen zu

$$1Si + 2O,$$

würde gleichwohl keinem gewöhnlichen, *monomeren* Isomorphismus unterzuordnen sein; ja es stehen einer isomorphen Vertretung von *ein* Atom Kieselsäure durch *ein* Atom Thonerde so auffällige Umstände entgegen, dass man schon daraus hätte erkennen sollen: man sei hier in eine bedenkliche Sackgasse gerathen! Seitdem aber die triatome Zusammensetzung der Kieselsäure endgültig entschieden ist, steht es nun auch ebenso entschieden fest: *dass* $3AlO_3$ *für* $2SiO_3$ *polymer-isomorph zu vicariiren vermögen.* Was Ram-

melsberg*) vor einer Reihe von Jahren gegen diese Thatsache einwendete, indem er die chemische Constitution der Amphibole und Augite in anderer Weise zu deuten — sowie zu *einer* mineralogischen Species zu vereinigen — strebte, ist von mir ausführlich widerlegt worden**). Zugleich habe ich in neueren Arbeiten anderweite Beweise für eine derartige polymere Isomorphie von Kieselsäure und Thonerde beigebracht***).

Die vorstehend und unter A angeführten Beispiele legen vor Augen, wie das Fortschreiten unserer Erfahrungen nach und nach die Thatsachen vermehrt und gekräftigt hat, welche zur Annahme eines polymeren Isomorphismus nöthigen. Wohl ging es damit langsam, aber ungeachtet zäher Widerstände vorwärts. Bereits sind zwei Decennien verflossen, seitdem ich mit einer Reihe von Beobachtungen hervorzutreten begann, welche das Unzureichende der Mitscherlich'schen — monomeren — Auffassung des Isomorphismus darthaten und mich veranlassten, die ersten Grundsteine zur Lehre von einem *polymeren Isomorphismus*†)

*) Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen von Augit und Hornblende, sowie von verwandten Mineralien. Pogg. Ann. **103**, 273—311 u. 435—465.

) Ueber die chemische Constitution der Amphibole und Augite, besonders in Bezug auf Rammelsberg's neueste Analysen hierher gehöriger Species. Pogg. Ann. **105, 598—614.

***) Ueber den Astrophyllit und sein Verhältniss zu Augit und Glimmer. Pogg. Ann. **122**, 107—138.

†) Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreiche spielt. Pogg. Ann. **68**, 319 bis 383. Ferner: Isomorphismus und polymerer Isomorphismus; bei Vieweg in Braunschweig 1850 erschienen, sowie in einem Artikel des Liebig, Wöhler und Poggendorff'schen Wörterbuchs. Eine gedrängte Zusammenstellung der Thatsachen, welche das polymerisomorphe Auftreten des Wassers im Mineralreiche beweisen, findet man in meiner Arbeit: Die Gneuse des Sächsischen Erzgebirges und verwandte Gesteine. Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Bd. **13**, p. 23—150. — Durch eine besondere Untersuchung beseitigte ich diejenigen Zweifel, welche in Betreff einer genauen Eisen*oxydul*- und Eisen*oxyd*-Bestimmung in die vollkommene Zuverlässigkeit hier in Betracht kommender Silicatanalysen gesetzt werden konnten. Man sehe hierüber Pogg. Ann. **124**, 94—103.

zu legen. Seit jener Zeit, angespornt durch das beifällige Urtheil eines Berzelius und aufgemuntert durch wissenschaftliche Freunde wie namentlich v. Haidinger, Naumann, Wöhler, Geinitz, Hausmann u. A., habe ich mich vielfach durch die Beobachtung neuer Thatsachen mit dem weiteren Ausbau dieser Lehre beschäftigt. Wenn aber im Allgemeinen schon viel Mühe und Geduld dazu gehören, um einer neuen Lehre ausgebreitete Anerkennung zu verschaffen, so ist diess ganz besonders innerhalb des naturwissenschaftlichen Gebietes, und vor allem im ausgedehnten *chemischen Gebiete der Neuzeit* der Fall. Das sich mit jedem Jahre steigernde Gedränge von Beobachtungen und Beobachtern, Forschungen und Forschern, Theorien und Theoretikern bildet hindernde Umstände der schwer zu besiegendsten Art. Die überaus zahlreichen Zeitschriften chemischen und verwandten Inhalts speichern eine kaum zu bewältigende Masse des Neuen auf, die in ihnen zum Theil fast so gut wie begraben liegt. Fast nur die einzelne, in sich abgeschlossene Thatsache, welche die Aufmerksamkeit des Publikums packt und sich mit einem Blicke übersehen lässt, kann darauf Rechnung machen, betrachtet, gewürdigt und registrirt zu werden. Wo aber grössere Reihen von Thatsachen sich allmählich entwickeln, verzweigen und erst im Laufe der Jahre zu einem zusammenhängenden Organismus heranwachsen, da werden Verständniss und Würdigung von dem unausgesetzten Anschwellen des neuen Stoffes ernstlich bedroht. Unter solcher Stofffülle ist es dem Selbstforscher, selbst beim redlichsten Willen, nicht immer möglich, die Forschungen Anderer hinreichend kennen zu lernen und im Auge zu behalten. Die Lehr- und besonders die Handbücher aber, welche uns in dieser Bedrängniss unter die Arme greifen und möglichst vollständige Uebersichten geben sollten — — bei ihnen tritt an die Stelle der vollständigen *Uebersichten* nur allzu häufig ein vollständiges *Uebersehen!* Aus meinen eigenen Wahrnehmungen könnte ich so manche eclatante Belege für derartige — die Wahrheit beeinträchtigende und den Fortschritt hemmende — Lacunen bringen. Doch *exempla sunt odiosa!*

Trotz aller dieser ungünstigen und widerwärtigen, die

Forscherfreudigkeit nichts weniger als anregenden Umstände, ist der polymere Isomorphismus keineswegs im Gedränge der Wissenschaft erstickt. Im Gegentheil tritt derselbe mehr und mehr als lebenskräftige Thatsache hervor; und wenn er hierbei auch von einigen Forschern in einer von der meinigen abweichenden Weise aufgefasst wird: so liegt das nur an der Verschiedenheit der Standpunkte, spricht aber für ein und dieselbe Sache. Diess ist unter anderen bei den eigenthümlichen Ansichten Weltzien's*) und Streng's**) der Fall. Zur Charakteristik derselben sei mir gestattet anzuführen, dass hierbei ein entscheidender Werth auf jene *physikalischen* Thatsachen (C) — welche wir in Betreff der chemischen Constitution der Kieselsäure geradezu als irreleitend erkannten — gelegt und in Folge davon die Kieselsäure als SiO_2 angenommen wird, sowie dass man sich in grosser Uebereinstimmung mit Rammelsberg's (von mir widerlegten und fast allgemein verworfenen) Ansichten über die Amphibole und Augite befindet (siehe oben). Endlich aber fühlen die genannten Forscher sich veranlasst — anstatt der bisher in der Mineralchemie allgemein gebräuchlichen Formeln Berzelius'scher Schreibart — die *empirischen Formeln der organischen Chemie* einzuführen. Diess dürfte genügen, um die charakteristische Verschiedenheit der Standpunkte darzuthun, von denen aus Weltzien und Streng einerseits und ich andererseits den polymeren Isomorphismus betrachten. Welcher dieser Standpunkte der richtigere ist, darüber zu entscheiden würde ich sprechenden Thatsachen und einem unbefangenen Urtheil anheimstellen, wenn diese nicht bereits entschieden hätten.

---

*) C. Weltzien, Systematische Uebersicht der Silicate. Giessen bei Ricker, 1864.

**) A. Streng, über die Zusammensetzung einiger Silicate mit besonderer Berücksichtigung der polymeren Isomorphie. Leonhard und Geinitz Jahrbuch, 1865, p. 411—434.

XLV.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns.

Von

Dr. **Graeger.**

Bekanntlich lassen die Methoden die die Maassanalyse zur Bestimmung der beiden Metalle besitzt, noch Mancherlei zu wünschen übrig, so dass man immer wieder Veranlassung findet, dieselben wo möglich durch eine bessere zu ersetzen. In dieser Absicht versuchte ich, nach dem Vorgange Gallettis (dies. Journ. **94**, 398) ob sich nicht auch das Blei durch Ferrocyankalium volumetrisch bestimmen lasse, und ich will gleich hier bemerken, dass meine Versuche zu durchaus befriedigenden Resultaten geführt haben. Der Vorgang bei der Umsetzung erklärt sich aus dem Schema.

$$2PbO,NO_5 + 2Ky,cfCy = 2KO,NO_5 + Cfy + 2Pb.$$

Ein Aequivalent Blutlaugensalz zerlegt also 2 Aeq. eines Bleioxydsalzes, mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unauflöslich, denn als 0,1 C.C. einer $\frac{1}{10}$-salpetersauren Bleioxydlösung, enthaltend 0,0010357 Grm. Blei, in 100 C.C. Wasser gegeben und hierauf ein Tropfen normales Blutlaugensalz zugesetzt wurde, erschien sofort die ganze Flüssigkeit fast milchig getrübt, obgleich sie jetzt nur 0,000010357 Grm. Blei enthielt.

Eine andere Frage war, ob die Zersetzung eine gegenseitig vollständige, ob nicht die vollständige Abscheidung des Blei durch einen Ueberschuss von Blutlaugensalz bedingt sei. Es wurden, um diess zu entscheiden, 10 C.C. einer $\frac{1}{10}$-normal salpetersauren Bleioxydlösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure etwas angesäuert worden war, unter die mit $\frac{1}{10}$-Blutlaugensalz gefüllte Bürette gebracht, und von der Maassflüssigkeit so viel zufliessen gelassen, bis sich durch Eisenchlorid ein Ueberschuss von Ferrocyankalium erkennen liess; es waren verbraucht worden, 5,05 C.C. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoff eine erst nach längerer Ruhe am Boden des

Glases wahrnehmbare Bräunung. Es war demnach nicht allein alles Blei gefällt, es war darauf auch nicht mehr Ferrocyankalium gegangen, als die obige Gleichung voraussetzte, denn die mehr verbrauchten 0,05 C.C. können füglich als Ueberschuss über die nöthige Menge hinaus angesehen werden. Um aber in Betreff dieses Punktes jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag von Bleieisencyanür, sammt dem Filter in einem Becherglase mit angesäuertem Wasser übergossen, aufgerührt und hierauf mit Chamäleon titrirt. Bis zum Stehen der rothen Färbung wurden von diesem 2,76 C.C. verbraucht. 10 C.C. der zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzlösung verlangten von demselben Chamäleon 5,60 C.C.; es hätten also statt 2,76 C.C. 2,80 C.C. verbraucht werden sollen; diese Differenz ist an sich schon unbedeutend, erklärt sich aber ausserdem hinlänglich aus dem bei der Filtration unvermeidlichen Verlust. Es ist daher von dem Bleiniederschlag auch kein unverändertes Blutlaugensalz mit niedergerissen worden. Bei einem anderen Versuche wurden

3 C.C. $\frac{1}{10}$-salpetersaures Bleioxyd durch 20 C.C. $\frac{1}{10}$-Blutlaugensalz, also einen sehr grossen Ueberschuss, gefällt, das Ganze auf 50 C.C. verdünnt, durch ein trocknes Filter in ein trocknes Becherglas filtrirt und je 10 C.C. mit Chamäleon gemessen.

1)	10 C.C.	erforderten	2,0 C.C.	Chamäleon.
2)	10 „	„	1,93 „	„
3)	10 „	„	1,88 „	„
4)	10 „	„	1,95 „	„
		für 40	C.C. 7,76	C.C.;

oder wenn man die erste Zahl als fehlerhaft heraus lässt, für 30 C.C. 5,76 Chamäleon; für 50 C.C. also 9,6 C.C.; 20 C.C. Blutlaugensalz verbrauchten von demselben Chamäleon 11,2 C.C., hiervon 9,6 abgezogen bleiben für den Bleiniederschlag 1,60 C.C.; nach der Gleichung hätten 1,5 C.C. Blutlaugensalz verbraucht werden sollen; es wurden also gefunden: $0{,}010357 \times 1{,}6 = 0{,}0165952$ Grm. statt 0,0155355 Grm. Blei.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von

Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat daher bei Anwendung dieser Methode eine doppelte Controle für die anfängliche Tüpfelanalyse, nämlich: die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei, oder die des Filtrats auf den Rest an Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn, im Zustande als Chlorür, ist die Methode nicht anwendbar, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

Es wurden 10 C.C. $\frac{1}{10}$-Zinnchlorürlösung (Factor 0,89) mit 20 C.C. $\frac{1}{10}$-Blutlaugensalz versetzt, die Flüssigkeit auf 100 C.C. verdünnt und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Becherglas filtrirt.

20 C.C. dieser Flüssigkeit brauchten	1,80 C.C.	Chamäleon.
20 „ „ „ „	1,85 „	„
40 „ „ „ „	3,70 „	„
20 „ im Mittel	1,883 „	„
	9,233 C.C.	

Da 5,6 C.C. Chamäleon = 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 9,233 C.C. Chamäleon 16,49 C.C. Blutlaugensalz. Der ausgewaschene Niederschlag titrirt forderte 11,27 C.C. Chamäleon; es waren also im Ganzen verbraucht 20,50 C.C. Chamäleon, wovon 8,9 C.C. auf das Zinnchlorür kommen; für Blutlaugensalz bleiben daher 11,6 C.C. für 11,2 C.C.; es ist also zwar seiner ganzen Menge nach wieder gefunden worden, nur nicht in dem Verhältnisse im Niederschlage, wodurch die Methode brauchbar geworden sein würde. Das Zinneisencyanür ist weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz, so dass, abgesehen von allem Anderen, schon hierdurch allein bei verschiedenen Graden der Verdünnung verschiedene Resultate herbeigeführt werden müssen. Dem entsprechend entsteht daher auch in der von dem Zinneisencyanür abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelzinn.

Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es als Chlorid vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen.

10 C.C. $\frac{1}{10}$-Zinnchlorür von obiger Stärke wurden mit

lzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt, mit
0 C.C. Wasser verdünnt und mit
20 C.C. $\frac{1}{10}$-Blutlaugensatz versetzt. Schon der erste
ropfen brachte durch die ganze Flüssigkeit eine starke
rübung; unter allmählichem weiteren Zusatz entstand ein
st gelatinöser Niederschlag, der jedoch nicht hinderte,
ss sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln ziemlich
hnell klärte, so dass man recht wohl an der ausbleiben-
n Trübung das Ende der Reaction würde beobachten
nnen. Von der auf 200 C.C. verdünnten und hierauf
rch ein trocknes Filter und in ein trocknes Becherglas fil-
irten Flüssigkeit wurden 3 Mal je 50 C.C., nachdem sie
it Salzsäure versetzt worden war, mit Chamäleon bis zum
rscheinen der rothgelben Lüsterfarbe titrirt.

Es wurden verbraucht:

1)	2,2 C.C.	Chamäleon.
2)	2,1 „	„
3)	2,2 „	„
	2,17 „	im Mittel.
	8,67 C.C.	Chamäleon.

Da 5,6 C.C. gleich waren 10 C.C. Blutlaugensalz, so
tsprechen 8,67 C.C. Chamäleon 15,49 C.C. Blutlaugensalz
d diese von 20 C.C. abgezogen bleiben 4,51 C.C. Blut-
ugensalz auf das Zinnchlorid. Jene 10 C.C. SnCl mit
m Factor 0,89 würden 4,45 C.C. Blutlaugensalz verlangt
ben; gefunden wurde 4,51 C.C., die Differenz beträgt
so 0,06 C.C., es wurden also statt 0,026255 Grm. 0,026609
rm. Zinn erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche wurden völlig mit
igen übereinstimmende Resultate erhalten, und es machte
h kein Unterschied bemerklich, wenn auch die Verdün-
ng innerhalb gewisser Grenzen eine sehr verschiedene
r. Bei concentrirteren Flüssigkeiten fällt der Zinneisen-
anür-Niederschlag geradezu gelatinös aus, auch wirkt
dann die Salzsäure etwas zersetzend auf das Kalium-
encyanür ein, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat
erklich geändert wurde. Es darf daher diese Methode
r Zinnbestimmung empfohlen werden, um so mehr, als
h das Zinn weit häufiger als Chlorid, denn als Chlorür
r Untersuchung darbietet.

XLVI.

Einige Salze des Thalliumhyperoxyds.

Von den Salzen der braunen Oxydationsstufe des Thalliums, gewöhnlich Hyperoxyd genannt, hat A. Strecker einige untersucht (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 207). Der Verf. bemerkt, dass diese Oxydationsstufe, da sie als Base Salze bildet, zweckmässiger Oxyd genannt werden sollte, was Werther (dies. Journ. **91**, 387) in seinen Mittheilungen über dieses Oxyd schon gethan hat.

Der Verf. hat das zu seinen Versuchen dienende Thalliumoxyd, $\ddot{T}l$, aus einer Lösung des Chlorürs in kohlensaurem Natron durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natron bereitet. Dieses Oxyd, welches nach dem Trocknen bei 100° nach Lamy noch 1 Aeq. Wasser verlieren soll, hält der Verf. für wasserfrei, denn es verlor bei 210° nur 0,37 p.C. Wasser [oder wie Werther annimmt Sauerstoff a. a. O. p. 388; **92**, 188. D. Red.]

Das *schwefelsaure Thalliumoxyd* scheidet sich beim Abdampfen in farblosen dünnen Blättchen aus, $\ddot{T}l\ddot{S}_3 + 7\dot{H}$, die bei 220° 1 At. Wasser zurückhalten. Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich unter Abscheidung braunen Oxyds. In starker Glühhitze verwandeln sie sich in schwefelsaures Thalliumoxydul.

Schwefelsaures Thalliumoxyd-Natron scheidet sich bei Zusatz gesättigter Glaubersalzlösung zu einer Lösung von Thalliumoxyd in verdünnter Schwefelsäure in farblosen Krystallnadeln aus: $\ddot{T}l\ddot{S}_2 + \dot{N}a\ddot{S}$.

Schwefelsaures Thalliumoxyd-Kali bildet, auf analoge Art wie das vorige Doppelsalz bereitet, eine Kruste harter farbloser Krystalle, $\ddot{T}l\ddot{S}_2 + 2\dot{K}\ddot{S}$, die durch kaltes Wasser oberflächlich braun sich färben und schwer in verdünnter Schwefelsäure sich lösen.

Oxalsaures Thalliumoxyd-Ammoniak, $\ddot{T}l\ddot{C}_3 + N\dot{H}_4\ddot{C} + 6\dot{H}$, durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zu schwefelsaurem Thalliumoxyd dargestellt. Schwerer weisser Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Durch ko-

chendes Wasser löst er sich und verwandelt sich dabei unter Kohlensäureentwickelung in Oxydulsalz. Bei 100° getrocknet geht er ebenfalls in Oxalate des Oxyduls und Ammoniaks über. Geglüht liefert er einen Thalliumregulus.

Salpetersaures Thalliumoxyd scheidet sich aus concentrirter Lösung in farblosen Krystallen aus: $\ddot{T}l\ddot{\ddot{N}}_3 + 6\dot{H}$, die durch Wasser sogleich und beim Trocknen bei 100° braun werden.

Werden die Lösungen des Thalliumoxydsulfats oder Nitrats mit weinsaurem Natron versetzt, so entsteht bei Abstumpfung der überschüssigen Säure mit Ammoniak ein flockiger Niederschlag, der bei Zusatz von mehr Ammoniak sich wieder löst. Durch überschüssiges Ammoniak entsteht erst beim Kochen ein brauner Niederschlag.

Löst man Thalliumoxyd in kochender Weinsäure, so tritt Kohlensäureentwickelung ein und beim Erkalten krystallisirt Oxydulsalz.

Die saure Lösung des Thalliumoxydsulfats giebt mit chromsaurem Kali einen gelben, durch Wasser braun werdenden Niederschlag, die weinsaure ammoniakalische Lösung dagegen giebt mit chromsaurem Kali einen gelben gegen Wasser beständigen Niederschlag.

Das Thalliumoxydnitrat wird durch Kaliumeisencyanür zeisiggrün, durch Kaliumeisencyanid gelb gefällt. Beide Niederschläge sind in Salpetersäure unlöslich.

Phosphorsaures Natron fällt Thalliumoxydsulfat weiss und schleimig, Ammoniak löst den Niederschlag mit gelber Farbe, und beim Kochen scheidet sich braunes Oxyd ab.

Die ammoniakalischen weinsauren oder phosphorsauren Lösungen werden durch Schwefelammon oder Jodkalium schwarz gefärbt. Der Schwefelammonniederschlag schmilzt in der Flüssigkeit zu einer metallisch glänzenden Kugel, die sich in verdünnter kochender Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entweichen von Schwefelwasserstoff löst. — Der Jodkaliumniederschlag, den der Verf. für ein Hyperjodid hält, wird beim Kochen der Flüssigkeit gelb und besteht dann aus Thalliumjodür und glänzenden flüchtigen gelben Flittern von Jodoform.

XLVII.

Eine wesentliche Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes.

Von

Dr. J. Piccard.

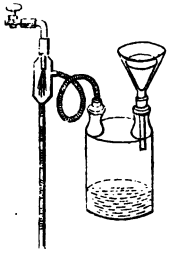
(Aus der Schweiz. polytechnischen Zeitschrift, Bd. 10, Heft 2.)

Jeder Chemiker hat die Erfahrung gemacht, wie die Filtration gewisser Niederschläge oft zum Verzweifeln langsam von Statten geht, so dass es sehr wünschenswerth erscheint, ein Mittel zu besitzen, um diese so häufig wiederkehrende Operation zu beschleunigen.

Zu dem directen Zeitverlust, welche dieselbe verursacht, der in einem Jahre viele Tage, unter Umständen sogar Wochen betragen kann, kommen noch andere wichtigere Uebelstände hinzu, wie z. B. die absolute Unmöglichkeit, in welcher der Chemiker sich befindet, eine Analyse in besonders dringlichen Fällen schnell auszuführen; es ist ferner bekannt, dass gewisse gelatinöse Niederschläge, auf das Filter gebracht, nach einiger Zeit Risse bekommen, durch welche das Waschwasser läuft, ohne die ganze Masse gehörig auszusüssen. Um diess zu vermeiden werden bekanntlich solche Niederschläge zuerst durch wiederholte Decantation ausgewaschen und erst dann aufs Filter gebracht, wenn sie schon als rein betrachtet werden können. Das Absetzenlassen und das Filtriren des vielen Decantirwassers nimmt aber ebenfalls äusserst viel Zeit in Anspruch, indem noch obendrein die mitgerissenen Niederschlagstheilchen gewöhnlich auf dem Papier einen dünnen kleisterartigen undurchdringlichen Ueberzug bilden, der zur Verzögerung der Filtration beiträgt. In einem solchen Falle empfindet man grosse Lust, durch Aussaugen am unteren Ende der Trichterröhre oder durch Auspumpen nachzuhelfen, was aber meistens das Zerreissen des Filters zur Folge hat.

Schon besser als die Luftpumpe ist jedenfalls der bekannte continuirlich wirkende Apparat (Fig. 1), welcher nach dem Princip des Wassertrommelgebläses construirt ist, und den Jedermann sich selbst verfertigen kann. Auch er bietet jedoch wesentliche Nachtheile: für jeden Trichter ist ein besonderer Strahl laufenden Wassers nöthig; der Druck lässt sich nicht leicht reguliren, noch weniger leicht messen, so dass man gegen das Zerreissen des Papiers nicht gesichert ist; endlich wird der Apparat zu complicirt, wenn es sich darum handelt, das Filtrat zu sammeln.

Fig. 1.



Es giebt aber eine noch viel einfachere Saugvorrichtung als das Wassertrommelgebläse- und die Luftpumpe, sie liegt so nahe, dass sie ohne Zweifel mehrere Mal versucht worden, aber wahrscheinlich immer an derselben Schwierigkeit gescheitert ist; nämlich die Verlängerung der Trichterröhre. Auf diese Weise wird bekanntlich in den Zuckerfabriken der luftleere Raum im Vacuumapparat erhalten, in den Papierfabriken das frische Papier vom grössten Theil seines Wassers befreit u. s. w.

Dieser einfache Apparat, der blos aus einer Glasröhre besteht, welche man am Trichter mit einem Kautschukschlauch befestigt, functionirt bei einer schnell filtrirenden Flüssigkeit sehr hübsch, ist aber für langsam filtrirende vollkommen unbrauchbar; denn anstatt eine continuirliche Säule im Innern der Röhre zu bilden, fliesst das Wasser wirkungslos *an den Wänden* herab. Also gerade in den Fällen, wo es am nothwendigsten wäre, erfüllt die angesetzte Röhre ihren Zweck nicht; es ist diess wahrscheinlich der Grund, warum man nirgends davon Gebrauch macht.

Ich habe gesucht, diesen Uebelstand durch Anwendung recht dünner Röhrchen zu beseitigen, was mir bis zu einem gewissen Grade gelang. Die gewünschte Wassersäule entsteht alsdann viel leichter und erhält sich so lange, als keine Luft zwischen Papier und Trichter eingesogen wird. Sobald diess aber *einmal eintritt*, was sich nicht vermeiden lässt,

so leert sich der Inhalt der Röhre aus und kann durch die zu langsam strömende Filterflüssigkeit nicht mehr gefüllt werden. Durch einen Kunstgriff (Schütteln, Schiefhalten der Röhre) kann man allerdings einen neuen Ring entstehen lassen, der aber das untere Ende langsam erreicht, ohne von einem zweiten gefolgt zu werden.

Man müsste die Saugröhre immer gefüllt erhalten oder wenigstens die von der ausgesogenen Luft unterbrochene Wassersäule immer wieder erzeugen können. Diess wird nun durch eine Umbiegung der Röhre entweder nach Fig. 2 oder nach Fig. 3 vollständig erreicht. Der letztere Apparat ist etwas leichter zu verfertigen, er gestattet die Anwendung von dünnröhrigen Trichtern, welche das Filter dem Zerreissen weniger leicht aussetzen, und er eignet sich besser für den Fall, dass das Filtrat gesammelt werden muss, indem der Apparat sich vollständig entleert.

Fig. 2.

Fig. 3.

Eine häufige Benutzung dieser einfachen Vorrichtung bei Analysen hat mich von ihrer Zweckmässigkeit so sehr überzeugt, dass ich keinen Anstand nehme, sie zu veröffentlichen, in der Hoffnung, dass sie anderen Chemikern in Bezug auf Zeitersparniss ebenso grosse Dienste leisten werde. Es ist klar, dass sie für technische Arbeiten weniger Bedeutung hat, als für analytische, weil bei den ersteren, wo es nicht so sehr auf Reinheit und Genauigkeit ankommt, viele andere Mittel zu Gebote stehen, wie z. B. Vertheilung auf mehrere Filter, Leinwandtücher, Filzbeutel, Auspressen, Schleudern etc.

Die Erfahrung hat mir Folgendes ergeben:

1) Mit einer Wassersäule von 1 Fuss (30 Centim.) Höhe läuft man nie Gefahr, das Filter durchbrechen zu sehen.

2) Die Trichter dürfen weder bauchig noch ausgeschweift, sondern sie müssen genau konisch sein, so dass das Papierfilter überall an den Wänden *vollkommen*, ohne *Falten* oder sonstige Unregelmässigkeiten anliegt; man be-

netzt es dann und drückt mit dem Finger alle Luftblasen zwischen Glas und Papier aus. Diese Vorbereitung ist absolut unerlässlich.

3) Wenn diese letzte Bedingung erfüllt ist, erfolgt die Filtration 10 bis 12 Mal schneller als ohne Anwendung der gebogenen Röhre. Ist die Bedingung nicht vollkommen erfüllt, sondern wird zwischen Glas und Papier Luft eingesogen, so dass eine Perlenschnur anstatt einer ununterbrochenen Wassersäule in der Saugröhre entsteht, so fällt dieses Verhältniss auf 5—4, bei absichtlich schlecht gemachten Filtern immerhin nur auf 3 herunter.

XLVIII.
Mittheilungen

von

Prof. **A. Müller** in Stockholm.

I. Ueber den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft.

Seit letztem Frühjahr sind hier einige Versuche im Gange zu ermitteln, wie viel Ammoniak die Pflanzen aus der Luft direct, d. h. ohne Vermittelung von wässrigen Niederschlägen, wahrscheinlich erhalten können. Als Apparate dienen flache weite Glasschalen, sogen. Cuvetten, gefüllt mit titrirter Schwefelsäure und überdeckt mit einem etwas abstehenden Jalousiedach. Nach viermonatlicher Aufstellung auf einem hohen freien Punkt, fanden sich nur 2 C.C. Säure, entsprechend 0,028 Grm. Ammoniak pro Quadratfuss neutralisirt, somit nicht ganz 2 Kilogrm. Ammoniak berechnet auf den sächsischen Acker, oder etwas mehr als 4 Kilo auf 1 Hectare. Als eine schwache Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak betrachtet man eine Zufuhr von 23 Kilo pro Hectare.

Ausführlichere Mittheilungen sollen im nächsten Jahr gemacht werden.

II. Chromometrische Studien über Affinität.

Bereits vor einer längeren Reihe von Jahren habe ich darauf hingewiesen, dass man von (colori- oder) chromometrischen Untersuchungen (vielleicht die sichersten!) Aufschlüsse über gegenseitige Zersetzung und Verbindung unter Fernhaltung von Cohäsionsstörungen erwarten dürfe. Erst kürzlich ist es mir möglich geworden, einige hierauf bezügliche Versuche einzuleiten.

Ausgehend von einer Lösung, welche in 200 C.C. enthielt 38,6 Grm. Eisenammonalaun, 50 C.C. Essigsäurehydrat und übrigens Wasser, untersuchte ich im Ganzen 6 Lösungen mit nachstehenden Verhältnissen zwischen Alaun a und Essigsäure b.

1) $a + b$
2) $a + 0{,}4b$
3) $0{,}5a + 1{,}5b$
4) $0{,}5a + b$
5) $0{,}5a + 0{,}5b$
6) $0{,}5a + 0{,}2b$

Bei circa 19° enthielten die Lösungen gleiche Farbenmenge in einer Schicht von

7,5 Mm. Nr. 1
17,0 „ „ 2
8,0 „ „ 3
10,6 „ „ 4
16,9 „ „ 6
37,1 „ „ 6,

nach halbstündiger Abkühlung unter 5°:

in 9,5 Mm. Nr. 1
„ 49,0 „ „ 6.

Wegen Ungunst äusserer Verhältnisse (eigenthümliche Färbungsnüance, anfänglich niedriger Stand der Sonne, gegen Ende leichte Wölkchen nahe der Sonne) sind die Zahlen nicht so sicher, dass sich darauf ein specieller Calcül über Affinitätsgrössen gründen liesse, aber einige Folgerungen können ohne Gefahr gezogen werden.

Zuvörderst sehen wir bei einer Abkühlung von circa 14° die Intensitäten nahezu ein Drittel abnehmen, so dass

derartige Lösungen als chromometrische Thermometer dienen könnten!

Reduciren wir die bei 19° erhaltenen Millimeterzahlen auf gleichen Alaungehalt, auf a, so bekommen wir folgende Reihe:

Nr. 1 mit 7,5 Mm. mit b Essigsäure.
„ 2 „ 17,0 „ „ 0,4b „
„ 3 „ 4,0*) „ „ 3b „
„ 4 „ 5,3 „ „ 2b „
„ 5 „ 8,5 „ „ b „
„ 6 „ 18,6 „ „ 0,4b „

Hierin sind am vergleichbarsten Nr. 1 mit 5 und Nr. 2 mit 6; in beiden Fällen sehen wir die Verdünnung auf das 2 fache Volumen eine geringe Abschwächung der Intensität bewirken.

Eine Vergleichung der übrigen Beobachtungen lehrt, dass die Intensitäten hauptsächlich vom Gehalt der Lösungen an Essigsäure abhängen. Um die Wirkung derselben besser übersehen zu können, berechnen wir die Millimeterzahlen auf Nr. 5 als Einheit und erhalten dadurch als *gegenseitiges Verhältniss der chromometrisch äquivalenten Flüssigkeitsschichten*

für Nr.	1	2	3	4	5	6
	0,88	2,0	0,47	0,62	1,0	2,19

daraus *das Verhältniss der Intensitäten:*

	1,1	0,5	2,1	1,6	1	0,46

bei einem *Verhältniss der Essigsäure* von

	1,0	0,4	3,0	2,0	1	0,4

und endlich *als Verhältniss der Wirkung der Essigsäure*

	1,1	1,2	0,7	0,8	1,0	1,1

Das Resultat in Worten zusammengefasst, lautet:

A. Die färbende Wirkung der Essigsäure auf Eisenalaunlösung steht nicht im Verhältniss der Atomgewichte, sondern der Masse.

B. Sie steigt nicht einfach proportional der Essigsäure-

*) Bei doppelter Concentration ist die Intensität doppelt so gross anzunehmen, also die Millimeterzahl hier und in den folgenden Nummern zu halbiren.

menge, sondern in einem abnehmenden Verhältniss; eine $\frac{3}{0,4}$fache Menge z. B. wirkt nur $\frac{0,7}{1,1}$, d. i. $\frac{2}{3}$ von dem Effect des geringsten Essigsäurezusatzes.

Bei Gegenwart von weniger Wasser wirkt die Essigsäure stärker (doch nur unbedeutend!) als in verdünnterer Lösung, vergleiche Nr. 1 und 5 mit 1,1 und 1,0, sowie Nr. 2 und 6 mit 1,2 und 1,1.

Worin besteht die Färbung der Eisenalaunlösung durch Essigsäure? Unbedingt in Eisenacetat! ist man zu antworten geneigt; aber die Antwort ist nicht ganz richtig.

Die Rothfärbung, welche Zusatz von Essigsäure in der Eisenalaunlösung hervorgerufen hat, ist höchstens in Nr. 3 als ausschliesslich auf Bildung von Ferridacetat beruhend anzusehen. Hier haben mindestens 30 Atome Essigsäure auf 1 Atom Alaun gewirkt und ungefähr die Hälfte des vorhandenen Eisenoxyds in Acetat verwandelt, mit Bindung von $\frac{1}{20}$ der vorhandenen Essigsäure! In den weniger sauren Lösungen hat die Essigsäure verhältnissmässig zu sich stärker gewirkt aber relativ zum Ferridsulfat nicht besser, als dass ungeachtet der überschüssigen Essigsäure und freigemachten Schwefelsäure basisch-(schwefelsaures) Salz noch zugegen ist. Ich muss diess aus der Farbennüance schliessen, die gelblicher ist als reinem Ferridacetat zukommt, und mit derjenigen übereinstimmt, welche in den von mir früher (Journ. f. analyt. Chem. 1863) als schwach basisch angesprochenen Ferridacetatlösungen beobachtet wird.

Die Eisenniederschläge, welche aus schwachsauren mit Alkaliacetat versetzten Ferridsulfatlösungen sich freiwillig ausscheiden, enthalten Schwefelsäure.

(Farbloser) Eisenalaun löst sich farblos nur bei Gegenwart freier Schwefelsäure; durch reines Wasser wird er nur mit theilweiser Zersetzung gelöst, die proportional der Temperatur zunimmt und durch *bräunliche* Färbung sich zu erkennen giebt; (bei Graham's Dialyse ist darum anzunehmen, dass Alaun nicht durch Dialyse zersetzt wird, sondern nur dessen durch das Wasser bewirkten Zersetzungspro-

ducte geschieden werden!). Diese bräunliche Caramelfarbe findet sich neben der des Ferridacetats in allen untersuchten Lösungen, ausser Nr. 3, und erschwerte die chromometrische Prüfung insofern, als die angewendete Complementärplatte nicht auf reines Weiss neutralisirte.

Nach dem hier beschriebenen Vorversuch ist es meine Absicht, die Affinitätsstudien unter einfacheren Bedingungen aufzunehmen.

Im Nachtrag zu obenstehendem Berichte gebe ich die Resultate eines Controlversuchs, der die vorangehenden im Wesentlichen bestätigt.

Es war beabsichtigt, die Intensitäten bei einer bestimmten niederen Temperatur zu messen, allein Nr. 1 und 3 krystallisirten bei längerer Abkühlung und mussten darum warm gehalten werden. Die übrigen waren zwar kalt gestellt, zeigten aber zu Folge eingetretener warmer Witterung eine Temperatur von 10°, die unter Vorbereitung des Versuchs noch stieg, während umgekehrt Nr. 1 und 3 von 19° abkühlten. Zur Farbenmessung wurde theils die letztbenutzte (für neutrales Ferridacetat bestimmte) Platte verwendet, theils eine für basisches Ferridacetat berechnete. Diese neutralisirte alle Lösungen recht gut, ausser die röthliche Nr. 3, aber liess dabei zu viel farbloses Licht durch und gab eine störende blendende Helligkeit; jene war vorzüglich betreffs der Helligkeit, aber gab, wie bereits erwähnt, ausser mit Nr. 3 ein grünlichgelbes Neutralisationsbild.

Mit der früher benutzten Complementärplatte wurde der Neutralisationspunkt jetzt gefunden:

für	Nr. 3	mit	$19-y^0$	bei 8,12 Mm.	früher mit cca. 19°	bei 8,0 Mm.	
„	„ 4	„	$10+x^0$	„ 11,64	„	„ 10,6	„
„	„ 5	„	$10+x^0$	„ 17,8	„	„ 16,9	„

Die beiden Beobachtungen für Nr. 3 von ziemlich gleicher Temperatur stimmen mit einander überein. Die übrigen geben für die niedrigere Temperatur eine höhere Neutralisationsschicht, also geringere Intensität, im Einklang mit der früheren Erfahrung. Die andere Complementärplatte gab ein farbloses (nur für Nr. 3 schwach röthliches) Bild

für Nr. 1 mit $19-y^0$ bei 6,07 Mm.
„ „ 2 „ $10+x^0$ „ 15,0 „
„ „ 3 „ $19-y^0$ „ 6,67 „
„ „ 4 „ $10+x^0$ „ 9,07 „
„ „ 5 „ $10+x^0$ „ 13,4 „
„ „ 6 „ $10+x^0$ „ 33,56 „

Nit *Ueberrechnung auf gleichen Eisengehalt* erhalten wir hieraus für

Nr. 1	2	3	4	5	6
6,07 Mm.	15,0 Mm.	3,33 Mm.	4,53 Mm.	6,70 Mm.	16,78 Mm.

mit dem *gegenseitigen Verhältniss*, Nr. 5 als Einheit, von

0,91	2,23	0,50	0,68	1,00	2,50

hieraus das *Intensitätsverhältniss:*

1,10	0,45	2,00	1,47	1,00	0,40

bei einem *Verhältniss der Essigsäure* von

1,0	0,4	3,0	2,0	1,0	0,4

hieraus das *Verhältniss der Wirkung der Säure:*

1,1	1,1	0,67	0,73	1,0	1,0

wenig abweichend von dem früheren Ergebniss (p. 341):

1,1	1,2	0,7	0,8	1,0	1,1

III. Das chromometrische Verhalten zwischen Kobalt und Nickel.

Die concentrirten neutralen Lösungen des Kobalt- und Nickelvitriols wurden, entgegengesetzt der bisherigen Annahme, *nicht* complementär gefärbt befunden. Es bleibt ein Rest von Gelb, der bei gewöhnlichem Tageslicht allerdings wegen geringer Intensität nicht bemerkbar ist. Da zu dessen Neutralisirung eine Quantität Blau fehlt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass gewisse Kobalt- und Nickellösungen complementär sind.

IV. Wärmeentwickelung durch Pflanzenwachsthum? organisch-gebundene Wärme.

Von Zeit zu Zeit liest man von Versuchen, die von den wachsenden Pflanzen entwickelte „Vegetationswärme" zu bestimmen. Die Resultate sind meist sehr zweifelhaft

und erschüttern nicht im Mindesten meine vor 10 Jahren ausgesprochene Ansicht, dass der Pflanzenwachsthum mit Wärmebindung verknüpft sei.

Wenn Kraft und Materie nach menschlichen Begriffen ewig sind, und wenn Wärme nur eine eigenthümliche Aeusserung von Kraft ist, so müssen die Pflanzen während des Wachsthums eben so viel Wärme binden, als durch Verbrennung ihres Leibes (wieder) frei wird. Die Pflanzen sind Wärme- (und Kraft-)sammler, die Thiere Wärme- (und Kraft-)entwickler, letztere zu Folge der Mineralisirung der organischen Nahrung — chemischer Unterschied zwischen Pflanze und Thier.

Man muss jedenfalls die Consequenzen noch einen Schritt weiter verfolgen. Das Wesen der organischen Verbindungen liegt nicht in der Gegenwart des Kohlenstoffs sondern von gebundener Wärme. Wenn 2 Elemente sich anorganisch verbinden, wird Wärme frei; damit sie sich organisch verbinden können, muss Wärme hinzutreten. *Wie* die Natur diess in grösstem Maasstabe täglich vor unseren Augen durch Pflanzenwachsthum thut, ist noch ein unenthülltes Geheimniss. Directe Wärmeaufnahme ist sehr selten; die künstliche Bildung organischer Verbindungen ist meist darauf zurückführbar, dass die bei Entstehung anorganischer Verbindungen freiwerdende Wärme auf einen bei der Reaction gegenwärtigen dritten Körper sich wirft, z. B. Entstehung des Chlorstickstoffs aus Chlorgas und Ammoniak, des Zinkäthyls aus Zink und Jodäthyl u. s. w.

Nach dieser Anschauung ist man zu der Folgerung genöthigt, dass die sogenannten Kohlenhydrate bei vollständiger Oxydation (durch directes Verbrennen oder animalische Verdauung) *mehr* Wärme entwickeln als durch Verbrennung ihrer Elementarbestandtheile frei wird. Ein Beispiel hierfür ist die Wärmeentwickelung, welche beim Uebergang des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch Gährung stattfindet, und gleichwohl muss auch der Weingeist noch gebundene Wärme enthalten, ausser der seinen Elementarbestandtheilen zukommenden.

Man muss hiernach auf der einen Seite schliessen, dass der Zucker auf einer höheren Stufe organischer Bildungen

steht als der Weingeist, sowie dass die Wärmeberechnungen bei Respirationsversuchen zu niedrige Werthe geben, wenn sie nur auf der elementaren Zusammensetzung der Lebensmittel fussen.

Sobald es gelingen wird, die chemisch-gebundene Wärme der sogenannten organischen Verbindungen quantitativ genau zu bestimmen, darf man mit Sicherheit einem neuen Aufschwunge der Chemie entgegensehen. Manches Problem der Isomerie wird dadurch erklärt werden. Die Lösung der Aufgabe war in guten Händen; um so mehr ist zu bedauern, dass die Verhältnisse Herrn Dr. Thomsen in Kopenhagen auf eine andere Bahn der Forschung geleitet haben.

XLIX.

Neue Methode der Elementaranalyse.

Die schon in den ältesten Zeiten der quantitativen Analyse organischer Körper versuchte und ganz neuerlich wieder in Vorschlag gebrachte Methode zur Bestimmung des für die Oxydation des Körpers erforderlichen Sauerstoffquantums hat Dr. A. Ladenburg in einer anderen Weise zur Anwendung empfohlen, um entweder als eine Controle über die gewöhnliche Verbrennungsanalyse oder auch als ein selbstständiges Verfahren zur Ermittelung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs zu dienen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **135**, 1).

Der Verf. benutzt das jodsaure Silberoxyd im Verein mit concentrirter Schwefelsäure, um selbst die schwierig oxydabeln Kohlenstoffverbindungen, wie Graphit, in zugeschmolzenen Röhren völlig zu oxydiren. Das Verfahren ist kurz folgendes: Die mit den genannten Substanzen, von denen das jodsaure Silber genau gewogen ist, beschickte Glasröhre wird, nachdem in dieselbe das die zu verbrennende Substanz enthaltende Glaskügelchen eingetragen ist, zugeschmolzen und nach Zertrümmerung des letzteren durch einen gelinden Stoss in einem Luftbade bis zur völligen Zersetzung (etwa 170°, höchstens 200°) erhitzt. Ist diese voll-

endet, so wägt man das erkaltete Rohr, lässt seine Spitze durch Erweichen vor der Lampe aufblasen, wobei Kohlensäure entweicht und erwärmt zur völligen Austreibung der letzteren die Glasröhre, deren Spitze mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt ist, unter zeitweiliger Evacuation so lange bis 60°, bis das letzte und vorletzte Gewicht der Röhre constant geblieben sind. Die Differenz zwischen dem Gewicht vor dem Aufblasen und nach dieser Evacuation giebt das Quantum gebildeter Kohlensäure an.

Den bei der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrauchten Sauerstoff, so weit er aus dem jodsauren Silber herrührte, erfährt man durch jodometrische Titrirung nach bekannten Methoden. Zu diesem Zweck entleert man den von Jod braunen Röhreninhalt (nach Absprengung des Halses) welcher zuvor mit Wasser verdünnt und dabei entfärbt worden, in einen Kolben, verschliesst diesen und erwärmt ihn auf dem Wasserbad, bis der Bodensatz (Jodsilber und jodsaures Silber) gelblichweiss geworden ist und sich abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit giesst man ab, den Bodensatz wäscht man ein paar Mal durch Decantation und vereint die sämmtlichen Flüssigkeiten, um in sie die Lösung des Rückstandes aus dem Kolben in überschüssigem Jodkalium einzutragen. Die braune Lösung wird hierauf durch überschüssige schweflige Säure entfärbt, mit Stärkelösung vermischt und mit Normaljodlösung austitrirt.

Der chemische Vorgang, der hier zu Grunde liegt, ist folgender: Schwefelsäure und jodsaures Silber entwickeln bei 300° keinen Sauerstoff, wenn nicht eine oxydable Substanz da ist, sonst schon viel früher. Ist letzteres der Fall, so wird die frei gewordene Jodsäure zerlegt, es bilden sich Kohlensäure, Wasser, Jod und Jodwasserstoff. Ist keine genügende Menge jodsaures Silber vorhanden, so zersetzt sich die Jodwasserstoffsäure mit der Schwefelsäure in Jod, Wasser und schweflige Säure, und dann ist die Analyse fehlerhaft. Ist aber überschüssiges Silbersalz vorhanden, welches seine Säure hergiebt, dann setzt sich Jodwasserstoff mit letzterer nach bekannter Weise: $\ddot{J} + 5HJ = 6J + 5\dot{H}$ um. Man muss daher sich hüten, zu wenig jodsaures Salz zu nehmen.

Das Jodsilber, welches während der Reaction entsteht,

ist, wie sich der Verf. durch directe Versuche überzeugt hat, ohne Einfluss.

Da der verbrauchte Sauerstoff durch Titrirung des in Freiheit gesetzten Jods von Seiten des noch unzersetzt gebliebenen Silberjodats per Differenz ermittelt wird, so hängt die Zuverlässigkeit des Verfahrens wesentlich von der Reinheit des Silbersalzes, dessen Sauerstoffgehalt durch eine Sonderprobe bestimmt werden mag, und von der sicheren Erhaltung des freigemachten Jods bis zum Moment der Titrirung ab. Es könnte scheinen, als ob eine Flüssigkeit, die freies Jod enthält und bis 60° erwärmt und dabei der Raum über ihr evacuirt wird, nothwendig Verlust an Jod erleiden müsste. Aber der Verf. hat sich durch Proben davon überzeugt, dass diess nicht der Fall sei.

Rücksichtlich der Details bei Ausführung der Operationen verweisen wir auf das Original.

Es leuchtet ein, dass, wenn die Menge Kohlensäure richtig bestimmt ist, und ebenso der Sauerstoff, der zur Oxydation aus dem jodsauren Silber entlehnt ist, man durch die Gleichung

$$o + a - \frac{A}{9} = H$$

den Wasserstoffgehalt erfährt In dieser Gleichung bedeuten a das Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz, o die aus dem Silberjodat verbrauchte Menge Sauerstoff und A die gefundene Menge Kohlensäure.

Dass diese Wasserstoffberechnung ihr Missliches hat, verhehlt sich der Verf. selbst nicht, weil auf sie die etwaigen Fehler zweier anderer Bestimmungen fallen. Er sucht daher durch eine minder missliche Controle, die vier Wägungen einschliesst, die Summe von dem entstandenen Wasser + Jodsilber + unzersetztem jodsauren Silber und nach Abzug der beiden letzten in Folge des Resultats der Titrirung die Menge des Wassers direct zu erfahren.

Hat man aber mittelst der gewöhnlichen Verbrennungsmethode den Kohlen- und Wasserstoffgehalt einer Substanz direct ermittelt, so kann man mit zu Hülfenahme des neuen vom Verf. vorgeschlagenen Verfahrens eine Controle des Kohlenstoffgehalts und eine Bestimmung des Sauerstoff-

gehaltes vornehmen. Denn nennen wir diesen letzteren O, den gefundenen Kohlensäuregehalt A, den gefundenen Wassergehalt B und den aus dem jodsauren Silber verbrauchten Sauerstoff D, so ist

$$O = A.\frac{16}{22} + B.\frac{8}{9} - D \text{ oder } O = c.\frac{16}{6} + h.8 - D,$$

in welcher letzteren Gleichung c den gefundenen Kohlenstoff- und h den Wasserstoffgehalt bezeichnen. Man sieht, dass also die Genauigkeit für O nicht sehr erheblich wird, weil der bei der Wasserstoffbestimmung gemachte Fehler, 8 Mal vergrössert, darauf fällt.

L.

Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle.

Von

W. L. Clasen.

Behufs der Darstellung einiger noch nicht beschriebener Schwefelcyanmetalle*) wurde von mir im Allgemeinen das Verfahren von Meitzendorff**) eingeschlagen, bestehend in Auflösung der betreffenden Metalloxyde in wässriger Schwefelcyanwasserstoffsäure. Auf diesem Wege erhält man einestheils die Verbindungen sehr leicht, während beim Zusammenbringen von Schwefelcyankalium mit Metallsalzen complicirtere Verbindungen secundären Ursprungs entstehen, die von den sich bildenden Nebenproducten etc. mitunter nicht ganz leicht zu trennen sind. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde stets durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mit verdünnter Schwefelsäure bereitet.

1) Darstellung des Schwefelcyankaliums.

Dieselbe lässt sich am leichtesten nach Liebig's Vorschrift ausführen, indem man ein inniges Gemisch von

*) Vergl. über die Rhodanmetalle: Philos. Transact. 1814, p, 527; dies. Journ. **15** u. **94**; Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **15** u. **56**; Schweigg. Journ. **17** u. **20**; Ann. d. Pharm. **22**.

) Pogg. Ann. **56, 63.

46 Th. geröstetem Ferrocyankalium, 17 Th. getrockneten kohlensauren Kali und 32 Th. Schwefel in einem eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fliessen der Masse schmilzt. Die nach dem Entfernen vom Feuer teigig gewordene Masse muss noch heiss aus dem Tiegel genommen und im Exsiccator erkalten gelassen werden, da sie sonst in dem Tiegel steinhart zusammenbäckt. Sie wurde pulverisirt und mit Alkohol ausgekocht, bis der letzte Alkohol nur noch eine schwache Färbung mit Eisenchlorid gab. Durch Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus der das Salz leicht und schön anschoss. Das so gewonnene Schwefelcyankalium, das grösstentheils noch gelblich gefärbt war, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und so vollkommen farblos erhalten. Die letzten Mutterlaugen gaben die schönsten und grössten Krystallnadeln, da in Folge des wässriger gewordenen Alkohols die Krystallisation langsamer vor sich gehen konnte.

2) Darstellung der Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Die Rhodanwasserstoffsäure wurde stets durch Destillation von Schwefelcyankalium mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen und zwar das von Meitzendorff empfohlene Verhältniss von gleichen Atomen Rhodankalium und Schwefelsäurehydrat, das letztere mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt, angewendet. Die Entwickelung ging sehr ruhig von Statten, im Rückstande blieb neben schwefelsaurem Kali das sogenannte gelbe Schwefelcyan, die übergehende Säure enthielt ausserdem Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, sowie ausgeschiedenen Schwefel, letzteren meist in dem Schwefelkohlenstoff gelöst als schwere Tropfen in dem Destillat befindlich. Die gebildete Menge von Schwefelkohlenstoff war bei sonst gleichen Umständen eine ausserordentlich verschiedene, einige Male unterblieb seine Bildung fast gänzlich, bisweilen trat sie so massenhaft auf, dass die Destillation unterbrochen werden musste, da der grösste Theil des Destillats aus Schwefelkohlenstoff bestand. Von diesen beigemengten flüchtigen Körpern liess sich die Säure leicht durch Aussetzen flachen Schalen an der Luft innerhalb einiger Tage be-

freien, indessen blieb ihr immerhin eine Spur von Schwefelkohlenstoff, am Geruch erkennbar, anhängen. — Die auf diese Art gewonnene Rhodanwasserstoffsäure bildete eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von 1,0013 Dichte bei 10° R. Trotz der sorgfältigsten Reinigung der Gefässe zeigte sie doch bald in denselben einen Stich ins Röthliche von aufgelösten noch vorhandenen Spuren von Eisenoxyd oder in Folge einer zur Zeit noch unbekannten Zersetzungsart.

Die Säure wurde zu allen Versuchen in dieser verdünnten Form angewendet. Die Ausbeute war trotz der langsam geleiteten Destillationen gering, im Verhältniss zur Menge der secundären Producte.

I. Rhodanwasserstoff und Chromoxydhydrat.

Das aus einer Lösung von Chromchlorid (durch Behandlung einer mit Salzsäure versetzten Lösung von saurem chromsauren Kali mit Schwefelwasserstoff erhalten) durch Ammoniak frisch gefällte und gut ausgewaschene Chromoxydhydrat löst sich in der Kälte leicht in der Rhodanwasserstoffsäure und giebt damit eine grün-violette Lösung, die beim Erwärmen sofort intensiv grün wird. Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterlässt die kaltbereitete Lösung einen schwarzgrünen, glasig-amorphen Rückstand, der an der Luft sehr schnell zerfliesst und sich in Wasser zu einer klaren rothgrünen Flüssigkeit löst. Beim Erhitzen auf Platinblech bläht sich der Körper anfangs stark auf und hinterlässt beim Glühen reines grünes Chromoxyd. Die wässrige Lösung giebt, mit Königswasser erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt, schwefelsauren Baryt. Beim Versetzen der ursprünglichen Lösung mit Kali und wenig Eisenchlorid prachtvolle Rothfärbung. Diese Reactionen beweisen, dass der Körper wirklich *Schwefelcyanchrom* ist.

Behufs der *quantitativen Analyse* desselben wurden 0,411 Grm. in einem Platintiegel stark geglüht und der Rückstand, der reines Chromoxyd war, gewogen. Er wog 0,140 Grm. = 0,0960 Grm. Chrom = 23,36 p.C. Chrom, was mit der berechneten Menge gut stimmt. Der Körper ist also zusammengesetzt:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.
Chrom	2	52,48	23,17	23,36
Schwefelcyan	3	174,00	76,83	76,64
		226,48	100,00	100,00

Seine Formel ist: $2Cr.3CyS_2$; seine Bildungsweise erklärt sich nach der Gleichung:

$$3(HCyS_2) + Cr_2O_3, 3HO = 2Cr.3CyS_2 + 6HO.$$

Alle Bemühungen, eine krystallisirbare Modification des Schwefelcyanchroms darzustellen, scheiterten.

II. Rhodanwasserstoff und Zinnoxydulhydrat.

Das Zinnoxydulhydrat, SnO,HO, wurde durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorür mit kohlensaurem Ammoniak ($2NH_3, 3CO_2$) gewonnen. So dargestellt bildet es einen blendend weissen Niederschlag, der aus der Luft begierig Sauerstoff anzieht und deshalb möglichst schnell mit luftfreiem Wasser ausgewaschen werden muss.

Der Niederschlag wurde noch feucht mit der Rhodanwasserstoffsäure zusammengebracht. Es zeigte sich sofort eine eigenthümliche Gelbfärbung der ganzen Masse, der grösste Theil des Zinnoxyduls wurde gelöst, ein kleinerer dagegen blieb in Form eines hellorangegelben flockigen Niederschlags zurück.

a) *Der Niederschlag.* Er liess sich ohne Zersetzung mit Wasser auswaschen und löste sich leicht in Salpetersäure, Salzsäure, Ammoniak und Kali. In Wasser suspendirt gab er mit Schwefelwasserstoff Rhodanwasserstoff, durch Eisenchlorid nachweisbar und schwarzes Schwefelzinn. Beim Erhitzen auf Porcellan wurde das gelbe Pulver anfangs schwarz gefärbt, schmolz nicht und hinterliess nach starkem Glühen einen schmutzigweissgelben Rückstand (SnO_2), der sich in Salzsäure nicht oder kaum löste. Leider konnte aus Mangel an Material (es bildete sich immer eine zu geringe Menge der gelben Flocken) eine nähere namentlich quantitative Untersuchung dieses gewiss interessanten Körpers, der vielleicht ein basisches Rhodanzinn ist, nicht ausgeführt werden. Die Bildung des basischen Salzes würde dann etwa nach der Formel vor sich gehen:

$$2(HCyS_2) + 3(SnO, HO) = \underset{\text{(neutral. Salz)}}{SnCyS_2} + \underset{\text{(basisch. Salz)}}{SnCyS_2.SnO} + 5HO.$$

b) *Das Filtrat* des gelben flockigen Niederschlags, das die grösste Menge des Zinnoxyduls gelöst enthielt, war vollkommen farblos, trübte sich aber beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen, und setzte einen weissen Körper ab, der sich als Zinnoxydulhydrat erwies. Beim Eindampfen im Wasserbade schied sich fortwährend ein grauschwarzer Niederschlag (wasserfreies Zinnoxydul) aus, und die genügend weit eingeengte Lösung gab nach der Filtration prachtvolle gelbe, an der Luft beständige Krystallrosetten von *Schwefelcyanzinn*. Die schön citrongelben Krystalle bildeten sich in vollkommen wasserheller farbloser Lösung und zeigten, wenn auch nicht auffallend, Dichroismus, indem sie das Licht nach manchen Richtungen hin blau reflectirten. Die Lösung derselben in Wasser gab mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelzinn und eine Flüssigkeit, die sich mit Eisenchlorid intensiv blutroth färbte, also Rhodanwasserstoffsäure. Ebenso gaben die Krystalle beim Kochen mit kohlensaurem Ammoniak weisses Zinnoxydulhydrat und Rhodanammonium. Beim Erwärmen lösen sie sich leicht in Wasser.

Behufs der *quantitativen Analyse* des Salzes wurden 1,125 Grm. bei 100° C. getrocknet, ergaben jedoch nach mehrstündigem Trocknen nur eine Gewichtsabnahme von 0,003 Grm.; bei 110° C. verloren sie allerdings 0,016 Grm., nahmen jedoch eine braune Farbe an und lösten sich nicht mehr in Wasser, sondern liessen einen braunen Rückstand (SnS). Also ist das Salz wasserfrei und zersetzt sich bei einer Temperatur über 100° C.

Bestimmung des Zinns. 0,625 Grm. des Salzes wurden in einem Glühschälchen mit *verdünnter* Salpetersäure übergossen und im Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Rückstand, bestehend in einer weissen Salzmasse, über der Lampe erst langsam erhitzt, zuletzt stark geglüht und gewogen, bestand aus reinem Zinnoxyd und sein Gewicht war 0,402 Grm. = 0,316 Grm.*) Zinn = 50,56 p.C. Zinn. Ein zweiter Versuch mit 0,806 Grm. Substanz ergab 0,517 Grm. Zinnoxyd = 0,407 Grm. Zinn = 50,49 p.C. Zinn.

*) Sn = 59,00 nach Dumas.

Bestimmung des Schwefelcyans. Das Salz wurde in einem geräumigen Kolben mit rauchender Salpetersäure behandelt, dann mit Salzsäure die Salpetersäure abgeraucht, bis die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit kaum noch gelblich gefärbt erschien, mit Wasser bedeutend verdünnt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. 0,613 Grm. Substanz auf diese Weise behandelt gaben 1,207 Grm. BaO,SO_3 = 0,166 Grm. S = 0,301 Grm. CyS_2 = 49,10 p.C. Schwefelcyan. 0,752 Grm. auf dieselbe Art untersucht gaben 1,494 Grm. BaO,SO_3 = 0,205 Grm. S = 0,372 Grm. CyS_2 = 49,47 p.C. Schwefelcyan.

Das gelbe *Schwefelcyanzinn* ist also zusammengesetzt:

			in 100 Theilen:		
		Aeq.	Berechnet.	Gefunden.	
Zinn	1	59,00	50,43	50,56	50,49
Schwefelcyan	1	58,00	49,57	49,10	49,47
		117,00	100,00	99,66	99,96

Die Formel ist: $SnCyS_2$.

Die Bildung des Salzes geht demnach, abgesehen von der Bildung des gelben Körpers (bas. Salz), nach der Formel vor sich:

$$HCyS_2 + SnO,HO = SnCyS_2 + 2HO.$$

Dieses so dargestellte Rhodanzinn färbt sich beim Erhitzen auf Porcellan erst braun, dann schwarz, ohne seinen äusseren Habitus (Krystallform, Glanz etc.) zu ändern. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und hinterlässt einen starken schwarzen Rückstand, der beim Schmelzen mit Soda Hepar gab: Schwefelzinn; beim Glühen verwandelt derselbe sich in gelbweisses Zinnoxyd, das sich in Salzsäure und Königswasser fast gar nicht löst. Entfernt man den anfänglich schwarzen voluminösen Rückstand nach kurzem Erhitzen vom Feuer, so zeigt er mehrere Secunden lang eine eigenthümlich violettrothe Lichterscheinung, ähnlich derjenigen mancher Leuchtsteine, wie eine solche von Meitzendorff auch an anderen Rhodanmetallen bemerkt worden ist.

Das Rhodanzinn ist in absolutem Alkohol löslich, doch ist die Lösung etwas getrübt. In Kalilauge löst sich dasselbe leicht unter Abscheidung von schwarzem Zinnoxydul und giebt beim Verdampfen gut ausgebildete tafelförmige weisse Krystalle eines *Kalidoppelsalzes.* Dieselben gaben mit

Platinchlorid Kaliumplatinchlorid, Schwefelwasserstoff fällte die Lösung gelb (SnS_2), im Filtrat liess sich mit Eisenchlorid das Schwefelcyan nachweisen. Eine quantitative Analyse konnte aus Mangel an Material leider nicht ausgeführt werden.

Das Rhodanzinn löst sich beim Erwärmen in Rhodankalium unter Abscheidung von braunem Schwefelzinn auf. Das Filtrat setzt beim freiwilligen Verdampfen zuerst Krystalle von Rhodanzinn ab, beim weiteren Eindampfen im Wasserbade zersetzt sich jedoch der von letzterem gelöst gebliebene Theil vollständig und es krystallisirt schliesslich nur noch Rhodankalium aus.

Mehrfach angestellte Versuche, das Rhodanzinn auch durch Eindampfen der vermischten Lösungen von Zinnchlorür und Rhodankalium zu erhalten, führten zu keinem Resultate, indem die genügend eingedampfte Lösung zuerst Krystalle von Zinnchlorür anschiessen liess, während in der Mutterlauge das löslichere Rhodankalium blieb; eine Reaction beider Salze auf einander wurde nicht bemerkt.

Aus einer längere Zeit an der Luft gestandenen Lösung des Rhodanzinns schieden sich noch Krystalle eines weissen Salzes und eines dunkler gelben aus. Das farblose Salz gab mit Wasser sofort eine stark weisse Trübung, die jedoch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verschwand. Die Lösung wurde durch Quecksilberchlorid stark weiss gefällt, das Filtrat gab mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung. Beim Kochen des Salzes mit einer Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak fällt weisses sich schnell schwärzendes Zinnoxydulhydrat nieder, und die Lösung enthält Rhodanammonium. Die weisse Trübung, die das Salz mit Wasser erleidet, wird durch Zusatz von Rhodanwasserstoff anfangs in eine gelbe verwandelt, die aber beim Erwärmen sofort verschwindet.

Leider hatten sich von diesen eigenthümlichen Zersetzungsproducten des Rhodanzinns zu geringe Mengen gebildet und wurde auch deren Entstehen fernerhin nicht mehr beobachtet, als dass sie einer genaueren Untersuchung hätten unterzogen werden können.

III. Rhodanwasserstoff und Zinnoxydhydrat.

Das erforderliche a-Zinnoxydhydrat (SnO_2, HO) wurde durch Zersetzen einer Lösung von Zweifach-Chlorzinn mit Kalilauge erhalten. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde noch feucht mit der Rhodanwasserstoffsäure übergossen. Es fand keine sichtbare Einwirkung statt, weder in der Kälte noch beim Erwärmen löste sich das Zinnoxydhydrat in der Säure oder veränderten dieses oder die Flüssigkeit ihre Farben.

Die klare überstehende Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft und hinterliess einen gelben scheinbar krystallinischen Körper, jedoch konnte Zinn in demselben nicht nachgewiesen werden. Uebrigens hinterliess die reine Rhodanwasserstoffsäure beim Eindampfen einen ganz ähnlichen Körper, so dass beide sehr wahrscheinlich identisch und das *sogenannte Schwefelcyan* sind.

Durch die Säure war Nichts von dem Zinnoxydhydrat gelöst worden, denn Schwefelwasserstoff brachte in der abfiltrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag hervor, ebensowenig enthielt der ungelöste Rückstand Schwefelcyan, denn seine Lösung in Königswasser gab mit Chlorbaryum keine Fällung.

Durch directe Reaction lässt sich also das *Zweifach-Schwefelcyanzinn* (Zinnrhodanid), wenn es überhaupt existirt, was der sauren Natur des Zinnoxyds zu Folge nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, nicht darstellen.

IV. Rhodanwasserstoff und Antimonoxydhydrat.

Das Antimonoxydhydrat, $SbO_3 + 2HO$, wurde dargestellt durch Fällen von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natron, das verwendete Antimonchlorür erhalten durch Lösen von Antimonsulfür in concentrirter Salzsäure.

Die Einwirkung des Rhodanwasserstoffs auf das frisch gefällte Antimonoxydhydrat war sehr gering und wurde durch Erwärmen nur wenig gefördert. Es löste sich nur ein äusserst kleiner Theil des Oxyds, nachweisbar im Filtrate durch Schwefelwasserstoff, und die Lösung hinterliess beim Eindampfen im Wasserbade eine geringe Menge eines

klebrigen nicht trocknenden Rückstandes, der nicht weiter untersucht wurde.

Durch Vermischen der Lösungen von Antimonchlorür und Rhodankalium und Eindampfen im Wasserbade wurde eine Menge feiner, federartig gebogener, gelber Krystalle erhalten (unter dem Mikroskop bei 250facher Vergrösserung sehr schön und deutlich zu erkennen), die sich in heisser Salzsäure lösten und beim Erkalten wieder unverändert herausfielen. Dieselben erwiesen sich bei genauerer Untersuchung als *Xanthanwasserstoffsäure*, die sich aus dem Rhodankalium wahrscheinlich in Folge von im Antimonchlorür enthalten gewesener freier Salzsäure gebildet hatte.

Hieraus ergiebt sich, dass die Verwandtschaft des Schwefelcyans zu dem Antimon eine sehr geringe ist und es auf gewöhnlichem Wege nicht gelingt, ein *Schwefelcyanantimon* darzustellen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann zu Leipzig ausgeführt.

LI.

Ueber Diamidsalicylsäure.

Diese Säure stellte Saytzeff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 322) aus dem dinitrosalicylsauren Methyläther dar, welchen er durch Eintragen von Gaultheriaöl in ein abgekühltes Gemenge von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure bereitete. Die in Wasser gegossene gelbe Flüssigkeit liess ein Gemisch von Bi- und Trinitrosalicylmethyläther neben Dinitroanisol ausscheiden, sie wurden in heissem Alkohol gelöst und lieferten beim Erkalten den zweifachnitrirten Aether und Dinitroanisol, während der dreifachnitrirte Aether gelöst blieb. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liess sich das leichter lösliche Dinitroanisol vom Binitrosalicylmethyläther trennen, welcher in gelblichen Krystallschuppen sich ausschied.

Die Reduction des letzteren in Diamidsalicylsäure be-

werkstelligte der Verf. nach Lautemann's Methode mittelst Jodphosphors. Das Filtrat vom rothen Phosphor wurde abgedampft, bis es zu Krystallen von Jodwasserstoff-Diamidsalicylsäure erstarrte und diese wurden in Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts calcinirter Soda versetzt. Sofort schied sich die Diamidsäure in kleinen Nadeln ab und wurde schnell abfiltrirt und mit weingeistigem Wasser gewaschen.

Die farblosen sternförmig gruppirten Nadeln der Säure lösen sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem viel leichter, in Alkohol fast gar nicht, in verdünnten Säuren, mit denen sie sich verbindet, sehr leicht, aber sowohl diese wie die wässrigen Lösungen zersetzen sich an der Luft, nur die jodwasserstoffsaure Verbindung ist beständig. In Essigsäure ist sie unlöslich. Trocken ist die Säure beständiger als feucht. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und lässt bald schwarze Flocken fallen. Unter Wasser oder Alkohol wird sie durch salpetrige Säure gelöst, dann färbt sich die Lösung bald braun und setzt schwarze Flocken ab.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure führte zu der Formel $C_{14}H_8N_2O_8$ und ihre Entstehung geht wahrscheinlich so vor sich:

$$C_2H_2O.C_{14}H_3(NO_4)_2O_5 + 13HJ =$$
$$= C_{14}H_4(NH_2)_2O_6 + C_2H_3J + 12J + \dot{H}.$$

Obwohl ein Derivat der Salicylsäure hat doch die Diamidsalicylsäure nicht mehr die Eigenschaften einer Säure, sondern die einer Basis. Sie verbindet sich mit 2 Atomen verschiedener Säuren und liefert meist gut krystallisirbare Salze, von denen der Verf. nachstehend angeführte untersucht hat.

Jodwasserstoffsaures Salz, $\dot{H}.C_{14}H_3(NH_2)_2O_5, 2.HJ + 3\dot{H}$. Krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in schönen gelblichen rhombischen Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und in neutraler Lösung sich leicht zersetzen. Zusatz von Soda, Natronacetat oder Schwefelammon scheidet freie Diamidsalicylsäure aus.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $\dot{H}.C_{14}H_3(NH_2)_2O_5, 2HCl$, bildet quadratische Prismen, die sich leicht in Wasser, schwie-

riger in Alkohol lösen, wenn nicht freie Salzsäure zugesetzt wird. Die Lösungen bräunen sich bald und scheinen sich mit Platinchlorid zu zersetzen. Trocken erhitzt geben sie Salzsäure aus und hinterlassen Kohle.

Salpetersaures Salz krystallisirt im Exsiccator in schwarzen Krystallaggregaten langer Prismen, die sehr unbeständig sind und beim Lösen in Wasser stets einen Rückstand lassen.

Schwefelsaures Salz, $\dot{H}.C_{14}H_2(NH_2)_2O_5.2.\dot{H}\ddot{S}+2\dot{H}$, scheidet sich bei Zusatz mässig verdünnter Schwefelsäure zu alkoholischer Lösung der Diamidsäure in sternförmig gruppirten quadratischen Prismen aus. Diese lösen sich schwer in Wasser und fast gar nicht in Alkohol. In warmem Wasser scheinen sie sich zu zersetzen.

LII.

Salze der Malonsäure.

Von den bisher noch sehr wenig gekannten Salzen der Malonsäure hat B. Finkelstein eine Anzahl untersucht und beschrieben (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 338).

Die dazu erforderliche Säure stellte der Verf. nach Kolbe's Verfahren aus der Cyanessigsäure dar, und diese gewann er aus Monochloressigäther und Cyankalium. Die rohe Cyanessigsäure wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht, die Lösung mit Essigsäure schwach übersättigt, mit Bleizucker gefällt und das malonsaure Bleioxyd durch die äquivalente Menge Schwefelsäure zerlegt.

Die mit einer syrupartigen Substanz verunreinigte Malonsäure liess sich durch Umkrystallisiren aus Aether rein machen und in grossen blättrigen Krystallen erhalten. Aus Wasser krystallisirt ergaben sich messbare Krystalle, welche nach A. Knop dem eingliedrigen System angehören.

Die Malonsaure bildet saure und neutrale Salze, von denen die Alkalisalze leicht, die der anderen Metalloxyde schwer löslich oder unlöslich sind. Gegenwart freier Malonsäure befördert ihre Löslichkeit, ebenso Essigsäure und

Salpetersäure. Sie wurden durch directe Sättigung oder doppelte Zersetzung erhalten.

Das *saure Kalisalz*, $(\dot{K}\dot{H})C_6H_2O_6 + \dot{H}$, bildet grosse farblose luftbeständige Prismen, die zwischen den Zähnen knirschen, bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das *neutrale* Kalisalz erstarrt aus syrupsdicker Lösung zu einer zähen, theilweis krystallinischen zerfliesslichen Masse.

Das *saure Natronsalz*, $(\dot{N}a\dot{H})C_6H_2O_6 + \dot{H}$, bildet grosse wasserklare, luftbeständige Krystalle, die bei 100° ihr Wasser abgeben.

Das *saure Ammoniaksalz* scheint das einzige zu sein, welches exisirt, denn selbst über Kalk verliert die mit Ammoniak übersättigte Lösung immerfort Ammoniak. Es ist eine krystallinische zerfliessliche Masse.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a_2C_6H_2O_6$, fällt als flockiger weisser Niederschlag, der in viel heissem Wasser sich löst und in seideglänzenden Nädelchen sich wieder wasserfrei ausscheidet.

Das *Kalksalz*, $(\dot{C}a_2C_6H_2O_6)_2 + 7\dot{H}$, ist in kleinen seideglänzenden büschelförmig vereinten Nadeln zu erhalten, die in heissem Wasser sehr schwer sich lösen und bei 100° 3 Aeq. Wasser verlieren.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt je nach Temperatur und Concentration mit dreierlei Wassergehalt: 1) $\dot{M}g_2C_6H_2O_6 + 4\dot{H}$, weisses sandiges sehr schwer lösliches Pulver, bei 110° 1 Aeq. Wasser verlierend; 2) $\dot{M}g_2C_6H_2O_6 + \dot{H}$, feines farbloses krystallinisches Pulver, bei 110° sein Wasser abgebend, ebenfalls sehr schwer löslich; 3) $\dot{M}g_2C_6H_2O_6 + 2\dot{H}$, grobkrystallinisches Pulver, welches aus sehr concentrirter Lösung erhalten wird.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{M}n_2C_6H_2O_6 + 4\dot{H}$. Kleine blassrothe in Wasser schwer lösliche Prismen, die bei 150° ihr Wasser verlieren.

Das *Kobaltoxydulsalz*, $\dot{C}o_2C_6H_2O_6 + 4\dot{H}$. Schwer löslic[illegible] nrothes krystallinisches Pulver, welches bei 150° verliert und violett wird.

Das *Nickeloxydulsalz*, $\dot{N}i_2C_6H_2O_6 + 4\dot{H}$. Blaugrünes sandiges Pulver mikroskopischer Würfel, welches bei 170° sein Wasser verliert und grünlichgelb wird. Schwer löslich in Wasser.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Z}n_2C_6H_2O_6 + 5\dot{H}$. Farblose Kryställchen, die bei 100° ihr Wasser abgeben.

Das *Cadmiumsalz*, $\dot{C}d_2C_6H_2O_6$, gesteht auf dem Wasserbad zu einer zähen Masse, die bei 100° unter Aufblähen ein gelbliches zerreibliches und zerfliessliches Pulver wird.

Das *neutrale Kupferoxydsalz* krystallisirt aus der eingedampften Lösung in glänzenden blauen Krystallen $(\dot{C}u_2C_6H_2O_6)_2 + 15\dot{H}$, die bei 100° 11 Aeq. Wasser abgeben. Das *basische* Salz, $\dot{C}u_4C_6H_2O_6$, fällt durch doppelte Zersetzung als blaugrüner unlöslicher Niederschlag.

Das *Bleisalz*, $\dot{P}b_2C_6H_2O_6$, fällt anfangs flockig und wird namentlich in der Wärme schnell krystallinisch, aus Essigsäure ist es in erkennbaren Krystallen zu erhalten.

Das *Silbersalz*, $\dot{A}g_2C_6H_2O_6$, fällt als unlöslicher krystallinischer Niederschlag, der sich unzersetzt kochen lässt, bei 100° trocken sich aber bräunt, stärker erhitzt verpufft.

Das *Aethyloxydsalz*, $(C_4H_5O)_2C_6H_2O_6$, aus Aetherlösung abgeschieden, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von schwach gewürzigem Geruch, bitterem Geschmack und 195° Siedepunkt.

LIII.

Verhalten des Allantoins zu Natriumamalgam.

Wenn Allantoin, in etwa dem dreissigfachen kochenden Wassers gelöst, successiv mit kleinen Mengen Natriumamalgam (1 p.C. Natrium enthaltend) versetzt und die Flüssigkeit durch Schwefelsäure sauer erhalten wird, indem man sie im Wasserbad erwärmt, so tritt nach H. Rheineck Reduction ein und es bildet sich ein Körper, den der Verf. *Glykoluril* nennt (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 219).

Die kleinen oktaëdrischen Krystalle oder Spiesse, in denen sich dieser neue Körper abscheidet, werden durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein und das Glykoluril besitzt dann folgende Eigenschaften: im Wasser löst es sich bedeutend schwerer als Allantoin, in heissem Ammoniak etwas leichter, ohne damit Verbindung einzugehen. In mässig concentrirter kalter Schwefelsäure und gelinde erwärmter Salzsäure löst es sich und scheidet sich bei Wasserzusatz unverändert aus.

Zusammensetzung: $C_8H_6N_4H_4$, Entstehung aus dem Allantoin: $C_8H_6N_4O_6 - O_2$.

Die *Silberverbindung* des Glykolurils entsteht, wenn wässrige Lösungen desselben mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt werden. Es fallen dicke strohgelbe Flocken, $C_8H_4Ag_2N_4O_4$, die in der Hitze schwach verpuffen.

Glykolursäure nennt der Verf. das Umwandlungsproduct des Glykolurils in kochendem Barytwasser. Es entweicht dabei Ammoniak, kohlensaurer Baryt scheidet sich aus und das Barytsalz der neuen Säure bleibt gelöst. Nach Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure und Entfernung des Barytsulfats liefert die Lösung beim Verdampfen farblose glänzende Krystalle der Glykolursäure von angenehm saurem Geschmack, die bei 110° getrocknet aus $C_6H_6N_2O_6$ bestehen. Ihre Bildung geht so vor sich:

$$C_8H_6N_4O_4 + 4\dot{H} = C_6H_6N_2O_6 + \underset{\text{Harnstoff.}}{C_2O_2N_2H_4}.$$

Der Harnstoff zerlegt sich während des Kochens mit Barytwasser in Kohlensäure und Ammoniak.

Die Salze dieser ziemlich starken Säure enthalten, wenn sie neutral sind, nur 1 At. Basis, saure scheint der Verf. nicht erhalten zu haben, basische existiren vom Blei und Kupfer.

Das *Kalisalz*, $C_6H_5KN_2O_6$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in ziemlich grossen rhombischen Prismen ab, die bei 100° nichts an Gewicht verlieren und ihren Glanz behalten.

Das *Natronsalz* giebt bei Zusatz von Weingeist zur wässrigen Lösung lange concentrisch gruppirte Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* scheidet sich aus einer sauren Flüs-

nigkeit in neutral reagirenden Prismen, $C_6H_5(NH_4)N_2O_6$, ab, die über Schwefelsäure nach längerer Zeit matt werden und dann sauer reagiren.

Das *Barytsalz* liefert eingedampft eine farblose syrupartige Masse, bei Zusatz von Weingeist eine zähe Masse. Ebenso verhält sich das *Bleisalz*, aus welchem Ammoniak Flocken eines basischen Salzes fällt, und das Kalksalz.

Zink-, Eisenoxydul- und Eisenoxydlösungen werden durch Glykolursäuresalze nicht verändert, ebenso Kupferoxydsalze, aus denen erst bei Zusatz von Ammoniak Flocken eines basischen Salzes fallen.

Quecksilberchlorid wird gallertartig, Quecksilberoxydulnitrat pulverig gefällt; letzterer Niederschlag löst sich in viel kochendem Wasser und scheidet sich nachher in durchsichtigen Kügelchen wieder aus.

Das *Silbersalz*, $C_6H_5AgN_2O_6$, scheidet sich mittelst doppelter Zersetzung in perlglänzenden Blättchen aus, die bei 110° kein Wasser verlieren.

Der Verf. parallelisirt einerseits die Oxalsäure, Glyoxylsäure und Glykolsäure, andererseits die Oxalur-, Allantur- und Glykolursäure und giebt für letztere folgende rationelle (?) Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$
$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Oxalursäure. Allantursäure. Glykolursäure.

Addirt man zur Allantursäure 1 Aeq. Harnstoff und zieht $2\dot{H}$ ab, so gelangt man zur Formel des Allantoins $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ C_4O_2 \\ H_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ \\ N_2 \end{matrix}$, führt man dieselbe Operation bei der Glykolursäure aus, so gelangt man zu dem Körper $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ \\ N_2 \end{matrix}$, welcher dem Allantoin analog wäre und sich von dem Gly-

koluril, $\left.\begin{matrix} C_2N \\ H \\ C_4H_2O_2 \\ H_3 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \\ N_2 \end{matrix}$, durch einen Mehrgehalt von 2Ḣ unterschiede. Ob dieser Körper existire, ist fraglich, der Verf. scheint zu glauben, dass er sich in dem Product befinde, welches durch Kochen des Glykolurils mit sehr verdünnter Salzsäure entsteht und in feinen Nadeln sich ausscheidet, welche mit Baryt gekocht glykolursauren Baryt liefern.

Baeyer's Hydantoinsäure (s. dies. Journ. **96**, 285) hält der Verf. für identisch mit der Glykolursäure.

LIV.

Ueber die Alkoholderivate des Thymols.

Von

Emil Jungfleisch.

(Bullet. d. l. soc. chim. Juil. 1865. p. 17.)

Durch Destillation der Anissäure und des Salicylsäureäther mit überschüssigem Aetzbaryt hat Cahours eine Reihe interessanter Körper erhalten, als deren Typus das Anisol angesehen werden kann. In Betracht der besonderen Eigenthümlichkeiten der Phenole hielt ich eine nähere Untersuchung der mittelst der Homologen der Phenylsäure zu erhaltenden derartigen Derivate für hinreichend belohnend, und um die etwaigen Unterschiede um so stärker hervortreten zu lassen, wählte ich für meine Versuche das Thymol, den kohlenstoffreichsten dieser Körper. Hier wäre nun aber die zur Gewinnung des Anisols benutzte Methode schwer anzuwenden gewesen, da bis jetzt *Thymotylsäureäther*, ein Homologon des Salicylsäureäther, noch nicht dargestellt worden waren. Ausserdem würde in diesem Falle die Methode nur auf Umwegen und unter Verbrauch von viel Zeit und Material zum Ziel geführt haben. Ich habe es deshalb vorgezogen, den von Cahours zur Bereitung des Phenamylols eingeschlagenen Weg der Einwirkung von Jod-

wasserstoffäthern verschiedener Alkohole auf Natriumthymol zu verfolgen.

Aethylthymol. Zur Darstellung desselben wird geschmolzenes überschüssiges Thymol mit Natrium behandelt, wobei man unter Freiwerden von Wasserstoff Natriumthymol, $C_{20}H_{13}NaO_2$, erhält. Zu diesem bringt man nun eine dem Natrium äquivalente Menge Jodäthyl und setzt das Gemenge in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte 24 Stunden lang einer Temperatur von 100° aus, indem man das Destillat immer wieder zurücktropfen lässt. Besser noch wendet man hierzu zugeschmolzene Röhren an. Die Flüssigkeit beginnt bald sich zu trüben, wird milchig und setzt endlich mit fortschreitender Zersetzung immer mehr Jodnatrium ab. Zuerst entfernt man mit Wasser aus dem Product das letztere, dann mit Alkalilösung das etwaige überschüssige Thymol, wäscht endlich nochmal mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist das Aethylthymol, nur von geringen Mengen Jodäthyl noch verunreinigt, von dem es durch fractionirte Destillation fast ganz getrennt werden kann. Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{24}	144	80,89	80,10	80,13
H_{18}	18	10,12	10,50	10,46
O_2	16	8,99	—	—
	178	100,00		

Die Gleichung, nach welcher die Bildung vor sich geht, ist einfach:

$$C_{20}H_{13}NaO_2 + C_4H_5J = NaJ + C_{20}H_{13}, C_4H_5, O_2.$$

Das Aethylthymol ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von brennendem, unerträglichen Geschmack, deren aromatischer Geruch fast an den der Möhren erinnert. Es ist leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Aether und Alkohol.

Ebenso wie das Salythol etwas leichter siedet als die Phenylsäure, siedet das homologe Aethylthymol schon bei 222°, gegen das bei 231° siedende Thymol. Es destillirt ohne Zersetzung, oxydirt sich aber bei höherer Temperatur an der Luft, indem es einen kampherartigen Geruch annimmt. Kali wirkt selbst in der Hitze nicht darauf ein.

Schwefelsäure löst es unter schwacher Wärmeentwickelung und giebt damit eine in Wasser lösliche Verbindung, die der von Cahours mittelst des Anisols auf dieselbe Weise erhaltenen Verbindung analog zu sein scheint.

LV.

Ueber die Wirkung des Phosphorchlorids auf Thymolsäure.

Von

A. Naquet.

(Bullet. d. l. soc. chim. Août 1865. p. 92.)

Bekanntlich gelang es Chiozza sowohl wie auch später Kolbe durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure diese letztere in ein Chlorid, $\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_4\text{O}}\\ \text{Cl}_2\end{matrix}\right\}$ zu verwandeln, welches sich mit Wasser zu der gechlorten Säure, $\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$ umsetzt, die ihrerseits wieder durch Wasserstoff in statu nascendi Benzoësäure liefert:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_4\text{O}}\\ \text{Cl}_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{H}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_4\text{O}}\text{Cl}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O};$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_4\text{O}}\text{Cl}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) + 2\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) + 2\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}.$$

Bis jetzt schien diese Reaction allgemein aufzutreten, wenigstens gelang es, in einer anderen Reihe die Milchsäure auf diesem Wege in Propionsäure zu verwandeln. Es lag deshalb nahe, dass die Thymolsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, bei gleicher Behandlung eine Säure von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ liefern würde.

Durch Einwirkung von Cyancumyl auf Kali hat Rossi schon eine Säure dieser Zusammensetzung dargestellt, diese ist aber nicht der Benzoësäure und Tolusäure, sondern der Alphatolusäure homolog, und es war also interessant, zu erfahren, ob die mittelst der Thymolsäure erhaltene Säure mit jener [illegible] oder blos isomer sei. Zur Entscheidung der

Frage sollte das Studium der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Thymolsäure dienen. Wenn gleich nun auch die Resultate den Erwartungen gar nicht entsprachen, so sind sie doch immerhin interessant genug, um der Mittheilung werth zu sein.

Um ganz der Arbeit von Kolbe zu folgen, brachte ich in eine tubulirte Retorte ein Aequivalent thymolsaures Natron mit zwei Aequivalenten Phosphorchlorid zusammen. Die Reaction war ziemlich heftig, in Folge derselben destillirte eine beträchtliche Menge Phosphoroxychlorür über. Nachdem diese Einwirkung vorüber, wurde das Gemisch bis auf 200° erhitzt, in der Hoffnung hierbei den Körper $C_{11}H_{12}OCl_2$ durch Destillation erhalten zu können, aber vergeblich, es wurde gar kein Destillat erhalten, und in der Retorte hatte sich eine dicke, beim Erkalten fest werdende Masse gebildet.

Diese wurde zuerst zur Entfernung der Phosphorchloride mit Wasser behandelt und dann mit Aether geschüttelt, der sie ganz löste.

Die Lösung hinterliess beim Verdampfen eine gummiartige Substanz, die völlig chlorfrei war, und aus der Wasser eine Eisenoxydsalze weiss fällende Säure auszog.

Der in Wasser unlösliche Rüstand löste sich theilweise in verdünnter heisser Kalilösung, aus welcher Lösung Salzsäure stark gelb gefärbte Thymolsäure abschied. Der in Wasser und Alkalien unlösliche Theil des Products wurde in Alkohol gelöst und mehrmals daraus umkrystallisirt. Er bestand grösstentheils aus einem Körper, den ich *Thymotid* nenne, nebenbei fand sich unter anderen noch ein gelbes Harz darin vor.

Der auf Zusatz von Eisenoxydlösungen zu den ersten wässrigen Lösungen entstehende weisse Niederschlag wurde zuerst so lange mit siedendem Wasser behandelt, bis Rhodankalium keine rothe Färbung damit hervorbrachte und dann bei 110° getrocknet. Diess so erhaltene amorphe Salz löste sich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkohol, nicht in Wasser. Behufs der Analyse wurde die Masse durch Lösen in Alkohol *gereinigt*, trotzdem aber fand sich keine

constante Zusammensetzung, so dass man die Masse nur als ein Gemisch betrachten konnte.

Dasselbe wurde nun mit Schwefelammonium in der Siedhitze behandelt, um das Eisen daraus zu entfernen, nach Verdampfen des überschüssigen Schwefelammoniums mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Es bildete sich Schwefelblei, die Flüssigkeit wurde stark sauer und setzte bald schöne Nadeln von Thymolsäure ab. Die darüber stehende Flüssigkeit fällte weder Silbernitrat noch Eisensalze. Nach Zusatz von Ammoniak gab sie alle Reactionen der Phosphorsäure, so dass also das Eisensalz Thymolsäure und Phosphorsäure geliefert hatte. Von der anfänglichen Ansicht, dass darin einfach Thymolsäure und Phosphorsäure enthalten sei, musste deshalb abgegangen werden, weil weder das thymolsaure noch das phosphorsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von überschüssiger Säure gefällt werden, das Phosphat unlöslich ist in Alkohol, und das Thymoliat blaue Farbe besitzt, wogegen mein Salz weiss aussah. Mit künstlichen Gemischen von Thymolsäure und Phosphorsäure fiel kein dem letztereren ähnlicher Niederschlag, bei Gegenwart von viel überschüssiger Phosphorsäure fiel gar nichts, bei sehr geringer Menge desselben fiel ein blauer Niederschlag, nie aber ein weisser in Alkohol löslicher.

Am besten erklärt man sich die Sache wohl so, dass man annimmt, durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf thymolsaures Natron bilde sich eine aus den Elementen der Phosphorsäure und Thymolsäure combinirte Säure, die sich bei dem Versuch sie zu isoliren, durch Wasseraufnahme in ihre zwei Bestandtheile zerlegt, und mit Eisenoxydsalzen einen weissen Niederschlag giebt. Der von mir erhaltene Niederschlag wäre dann das stark verunreinigte Eisensalz dieser Säure gewesen.

Thymolsäure. Oben war schon bemerkt, dass die alkalische Lösung, welche mit der von der Phosphorthymolsäure befreiten Substanz gekocht wurde, auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Thymolsäure gab. Derselbe löste sich theilweise in siedendem Wasser und kry-

stallisirte beim Erkalten der Lösung in kleinen Nadeln wieder aus. Mit Eisenoxydsalzen gab die wässrige Lösung den dunkelblauen charakteristischen Niederschlag der Thymolsäure, und aus alkoholischer Lösung krystallisirte die Substanz vollkommen der Thymolsäure gleich.

Die Analyse des Silbersalzes gab 36 p.C. Silber, während das thymolsaure Silber 35,88 p.C. erfordert.

Ob nun diese Thymolsäure anfänglich der Einwirkung des Phosphorchlorids wiederstanden hat, oder ob dieselbe sich erst durch Einwirkung des Wassers auf das Product jener Reaction regenerirt hat, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden, nur so viel steht fest, dass die Menge der Thymolsäure um so geringer ist, je länger das thymolsaure Natron mit Phosphorchlorid behandelt wurde.

Thymotid. Dieses Product ist unlöslich in Wasser und Kalilösung, ziemlich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen oder grösseren Nadeln, die mitunter so fein sind, dass sie ein weisses Pulver darstellen. Dieselben schmelzen bei 187°. Die Analyse ergab:

			I.	II.	III.
C_{11}	132	75,00	74,88	75,00	74,89
H_{12}	12	16,8	7,36	—	7,06
O_2	32	—	—	—	—
	176				

Die Bildung des Thymotids mittelst des Phosphorchlorids erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_{11}H_{14}O_2 + PCl_5 = PCl_3O + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right) + C_{11}H_{12}O_2.$$

Mit Wasser selbst auf 200° mehrere Stunden lang erhitzt, verändert sich das Thymotid nicht, ebensowenig bei 150° mit Kalilösung; in schmelzendem Kali oder Natron aber bildet sich, ohne irgend welche Gasentwickelung, eine ein Alkalithymotiat enthaltende Flüssigkeit.

Diese Wirkung des Kalis auf das Thymotid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{11}H_{12}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_{11}H_{12}O\\KH\end{matrix}\right\}O.$$

Obgleich nun das Thymotid in seinen Eigenschaften von den sogenannten Säureanhydriden etwas differirt, indem

es zur Aufnahme von Wasser der geschmolzenen Alkalien bedarf, so weicht es von der Thymolsäure doch nur durch ein Aequivalent Wasser, welches es weniger enthält, ab. Man kann es in Bezug auf die Thymolsäure mit dem Verhältnisse des Cumarins zur Cumarsäure vergleichen. Der Thymolsäure gegenüber steht es vielleicht in demselben Verhältnisse wie das Cumarin zur Cumarsäure und der Campher zur Campholsäure.

Nach den zwischen den Formeln der Thymolsäure und des Thymotids vorhandenen Beziehungen liess sich erwarten, dass das letztere direct durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid würde erhalten werden können, was auch in der That der Fall ist.

Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid und Thymolsäure auf 180°, so wird die Masse weich, und setzt man jetzt Wasser oder eine verdünnte Alkalilösung zu, die man einige Zeit zum Sieden erhitzt, so bleibt ein Theil ungelöst, der durch Reinigen in Alkohol nadelförmige Krystalle von Thymotid lieferte, wie die Eigenschaften und die Analyse derselben bewiesen:

		Thymotid.
Kohlenstoff	74,5	75,00
Wasserstoff	7,09	6,81

Von dem *Harze* wurde nur ein einziges Mal, durch stärkeres Erhitzen des Gemenges von Thymolsäure und Phosphorchlorid eine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten. Dafür wurden hierbei aber nur sehr wenig Krystalle erhalten, was darauf hindeutet, dass das Harz sich erst secundär aus dem Thymotid bildet. Die Zusammensetzung lässt aber grosse Uebereinstimmung mit diesem letzteren erkennen, indem es aus

Kohlenstoff	74,83	74,86
Wasserstoff	7,89	7,96

besteht, wobei der überschüssige Wasserstoff wegen der unvollständigen Reinheit des Präparats ausser Acht gelassen werden darf. Möglich wäre es nach diesen Analysen, dass das Harz ein Condensationsproduct des Thymotids, oder auch nur demselben polymer ist, um so mehr, als es ebenfalls mit schmelzendem Kali Thymolsäure liefert.

Die hier beschriebenen Reactionen sind zum Theil denen von Gerhardt mit Salicylsäure und Phosphoroxychlorid erhaltenen analog. Man kann also die Thymolsäure als das wahre Homologe der Salicylsäure ansehen.

LVI.

Ueber die Jodide einiger organischer Basen.

Von

W. A. Tilden.

(Journ. of the chem. soc. ser. 2. vol. 3. p. 99.)

In den meisten der bis jetzt bekannten, durch Einwirkung von Jod auf einige, besonders auf die natürlichen Basen, entstehenden Substanzen ist das Jod nur schwach gebunden, und tritt besonders als Substitut für Wasserstoff nicht auf, indem auf Zusatz von Silbernitrat meistens alles gefällt wird. Ebenso giebt das Jod grösstentheils die Stärkereaction und kann sogar beim Kochen der Lösungen mit dem Wasserdampf entweichen. Einige dieser Körper haben merkwürdige optische Eigenschaften, so besonders das vor einiger Zeit von Herapath entdeckte jodschwefelsaure Chinin.

Gelegentlich einiger Versuche über Caffeïn war etwas davon in wässriger Jodwasserstoffsäure gelöst, in einem Probirröhrchen bei Seite gestellt und vergessen worden. Nach längerer Zeit wieder untersucht, fand sich darin eine Menge besonders schöner Krystalle, lange Prismen mit schönem metallisch-grünen Glanze darstellend. Dieselben Krystalle wurden erhalten, wenn man Caffeïn in schwachem, mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuerten Alkohol löste und die Lösung einige Tage sich selbst überliess. Durch Einwirkung des Lichtes konnte ihre Bildung beschleunigt werden. Beim Waschen mit Wasser verloren sie ihren metallischen Glanz, so dass zur Entfernung der Mutterlauge wenig schwacher Alkohol, mit ein oder zwei Tropfen gefärbter Jodwasserstoffsäure versetzt, vorsichtig angewandt

werden musste. Getrocknet wurden sie im luftleeren Raume oder in einem Strome trockner Luft.

In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht mit brauner Farbe löslich, aus der Lösung scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen ein Theil in scheinbar unveränderten Krystallen ab, das meiste aber setzt sich, besonders bei Anwendung von Hitze, in kleinen Warzen ab, die augenscheinlich mit einer weiter unten zu erwähnenden Substanz identisch sind.

Das Interessanteste an der Verbindung ist ihr Verhalten gegen das Licht. Unter dem Mikroskop zeigen sie sämmtliche Eigenschaften der polarisirenden Krystalle von Herapath, nur ist leider das durchgehende Licht bedeutend gefärbt und wollte es nicht gelingen, einigermaassen grössere, für optische Zwecke geeignete Krystalle darzustellen.

Zur Bestimmung des Jods wird die gepulverte Substanz am besten in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure zersetzt und darauf mit Silbernitrat gefällt.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV	Mittel.
Jod	62,90	62,94	62,91	—	62,91
Kohlenstoff	—	—	—	16,90	16,90
Wasserstoff	—	—	—	2,48	2,48

Mit reiner Eisenfeile, gemischt in einem Oelbad auf 130—140° erhitzt, verloren die Krystalle 2,5—3 p.C. Wasser, eine Differenz, welche sich durch die grosse Veränderlichkeit der Substanz sehr wohl erklären lässt.

Diese Ergebnisse der Analyse führen zu der Formel:

$$2(C_8H_{10}N_4O_2J_3)3H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	16,90	15,92
Wasserstoff	2,48	1,82
Jod	62,91	63,18

Ein Versuch, die Substanz durch Zusatz von alkoholischer Jodlösung zu schwefelsaurer oder jodwasserstoffsaurer Lösung der Base zu erhalten missglückte, indem sich hierbei ein schwarzer körniger, wahrscheinlich krystallinischer Niederschlag bildete, der in einem Versuche einen

Jodgehalt von 74,13 p.C., in einem anderen von 75,08 p.C. zeigte. Vielleicht ist es eine der obigen Verbindung ähnliche mit 9 Atomen = 74,51 p.C. Jod.

Für die Bildung der polarisirenden Krystalle scheint also ein langsames Freiwerden des Jods in der Lösung Bedingung zu sein.

Gewöhnlich bezeichnet man derartige Körper als Per- oder Trijodide, und ein Versuch, die Function des Jods experimentell nachzuweisen, ist mir nicht bekannt geworden. Anderson vermuthet, dass ein Theil als Jodwasserstoffsäure darin enthalten sei, wie ich glaube, mit Recht.

Mit Hülfe einer Normallösung von unterschwefligsaurem Natron habe ich das „freie" oder „ausserhalb" stehende Jod in der Caffeïnverbindung, wie folgt, bestimmt.

I.	II.	Mittel.
40,22	40,83	40,52 p.C.

Die Formel muss also:

$$2\{(C_8H_{10}N_4O_2HJ)J_2\}3H_2O$$

geschrieben werden, wodurch angedeutet wird, dass 4 At. oder 42,12 p.C. des Jods durch Stärke nachweisbar sind u. s. w.

Bei dieser Betrachtungsweise musste die Darstellung einer dem Teträthylammoniumjodid entsprechenden Aethylbase von besonderem Interesse sein. Es wurde dazu Caffeïn mit Jodäthyl zusammen vier Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Lösung enthielt nun Jodwasserstoffsäure und etwas freies Jod, und setzte bei vorsichtigem Abdampfen glänzende braune Schuppen ab, welche in Alkohol verhältnissmässig wenig löslich waren.

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle schied sich auf Zusatz von Jod, am besten in Jodwasserstoffsäure gelöst noch mehr von diesem Körper ab. Durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol konnte er hinreichend gereinigt werden.

Im Wasserbad verändert sich diese Substanz nicht im Geringsten und wird auch, wahrscheinlich wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure nur langsam zersetzt.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.	Mittel.
Jod	63,22	63,31	62,89	62,77	—	—	63,04
Kohlenstoff	—	—	—	—	19,99	20,14	20,06
Wasserstoff	—	—	—	—	2,83	2,71	2,77

Mit unterschwefligsaurem Natron fand sich der Gehalt an freiem Jod zu 42,03 p.C.

Diess Resultat stimmt ziemlich genau mit der von der Formel: $(C_8H_{10}N_4O_2 . C_2H_5J)J_2$ verlangten Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	20,06	19,86
Wasserstoff	2,77	2,48
Jod, Totalmenge	63,04	63,07
Freies Jod	42,03	42,05

Durch mehrtägiges Digeriren von Caffeïn mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl wollte es mir nicht gelingen, die Base ganz in die Aethylverbindung überzuführen, und da das Jodäthylcaffeïn sehr löslich ist, so konnte ich die Substanz nicht näher untersuchen. Indessen gelang es nach vorgängiger Behandlung des Jodids mit Schwefelwasserstoff das Platindoppelsalz der Base darzustellen. Dasselbe war löslicher als das des Caffeïns. Es enthielt 22,83 p.C. Platin, wogegen die Formel $C_8H_{10}N_4O_2C_2H_5PtCl_3$ 23,02 p.C. fordert.

Jodmethyl scheint die entsprechenden Verbindungen noch leichter zu geben. Das Jodmethylcaffeïn krystallisirt in langen farblosen Krystallen, welche leicht in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether löslich sind. Statt 37,79 p.C. nach der Formel $C_8H_{10}N_4O_2CH_3J$ wurden 37,59 p.C. Jod gefunden.

Auf Zusatz von Jodtinctur zu einer wässrigen Lösung dieser Verbindung fiel ein der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnliches Perjodid, $(C_8H_{10}N_4O_2CH_3J)J_2$, aus. Gefunden 64,20 p.C. Jod, berechnet 64,57 p.C.

Lässt man die Einwirkung von Jodäthyl auf Caffeïn nur einige Stunden dauern, so bleibt ein Theil des letzteren unverändert. Nach Fällung des Aethylcaffeïns durch Jod scheiden sich langsam glänzende Krystalle aus, welche sich von der zuerst beschriebenen Verbindung dadurch unterscheiden, dass sie weniger Krystallwasser enthalten.

Die Analyse gab dafür die Zusammensetzung:

$$(C_8H_{10}N_4O_2HJ)J_2 + H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	16,24	16,16
Wasserstoff	2,68	2,18
Jod, Totalmenge	64,38	64,14
Freies Jod	42,68	42,76

Pelletier hat ein Jodstrychnin beschrieben, dem er die Formel $4(C_{21}H_{22}N_2O_2)J_6$, oder wie ich es schreiben würde $2(C_{21}H_{22}N_2O_2HJ)J$, giebt, und welches durch Zusammenreiben von Jod und Strychnin, unter Entfernung des gebildeten Hydriodats durch siedendes Wasser, erhalten wird.

Aus der alkoholischen Lösung setzt sich dieser Körper in orangegelben Schuppen mit einem berechneten Gehalt von 36,13 p.C. Jod ab. Wird Strychnin, in salzsaurem oder jodwasserstoffsaurem verdünnten Alkohol gelöst, mit alkoholischer Jodtinctur versetzt, so fällt ein brauner Niederschlag, der in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in glänzenden, rothbraunen Prismen krystallisirt. Getrocknet zerfallen dieselben bald zu einem krystallinischen Pulver, welches selbst bei 140° nicht an Gewicht verliert. Die Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel:

$$(C_{21}H_{22}N_2O_2HJ)J_2$$

gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	34,87	35,14
Wasserstoff	3,46	3,34
Jod	52,81	53,13

Auch eine Brucinverbindung mit 48,9 p.C. Jod hat Pelletier beschrieben, deren Darstellung mir ebenfalls gelang, wogegen ich bei Versuchen mit anderen organischen Basen, z. B. Anilin, zu keinem entscheidenden Resultate kam.

LVII.
Notizen.

1) Eine Verbindung von Jodwasserstoffsäure und Blausäure

erhielt A. Gautier (Bullet. de la soc. chim. Août 1865. p. 88) durch gleichzeitiges Einleiten der trocknen Dämpfe beider Säuren in einen grossen Ballon, wobei sich die Gase zu einer weissen amorphen Masse an den Wänden des Gefässes verdichteten, oder durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in kaltgehaltene wasserfreie Blausäure, ebenfalls als eine weisse amorphe Masse. Durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol, kann die Verbindung gereinigt werden, und stellt dann weisse rhomboëdrische Krystalle dar, *welche fast völlig neutral reagiren*, sich in Alkohol und Wasser lösen und aus der Luft nur unmerklich Feuchtigkeit anziehen. Sie sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, in trockner Luft ohne Zersetzung, nur wird etwas Jod frei. Scheinbar verflüchtigt sich der Körper erst bei 350—400°, theilweise aber beginnt das Verdampfen schon bei 180°. Längere Zeit auf 150° erhitzt, wird die Masse grau und erdig. Das Sonnenlicht verändert sie nicht.

Die Analysen ergeben für den Körper die Formel $\text{C}NH_2J$, und nach seinen Eigenschaften kann derselbe als ein Jodammonium angesehen werden, indem das dreiatomige Radical C^{III}H die Stelle von H_3 vertritt:

$$N\left\{\begin{matrix}\text{C}^{III}\text{H}\\ H.\\ J\end{matrix}\right.$$

Die wässrige Lösung reagirt fast vollständig neutral, wird aber nach und nach sauer. Die gepulverte, mit wenig Wasser befeuchtete Substanz giebt beim Erhitzen Ameisensäure und Krystalle von Jodammonium:

$$N\left\{\begin{matrix}\text{C}^{III}\text{H}\\ H\\ J\end{matrix}\right. + 2H_2O = N\left\{\begin{matrix}H_3\\ H\\ J\end{matrix}\right. + \text{C}H_2O_2.$$

Mit verdünnter Kalilauge behandelt, giebt die Verbindung sogleich den ganzen Gehalt an Stickstoff als Ammo-

niak ab, es bildet sich Jodkalium und ameisensaures Kali, aber keine Spur Cyankalium.

Silbernitrat fällt alles Jod und eine weisse in viel Wasser lösliche Verbindung. Platinchlorid reducirt sich zum Theil unter gleichzeitiger Bildung eines gelben krystallinischen Körpers.

Bromwasserstoffsäure wirkt wie Jodwasserstoffsäure auf die Blausäure, jedoch ist diese Verbindung noch nicht näher untersucht.

Gleich obiger Verbindung giebt auch Blausäure, die löslichen organischen Cyanüre, selbst die Metallcyanüre durch Einwirkung von Wasser und Basen Ammoniak und Ameisensäure, nur verschwindet hier das Cyan viel langsamer.

---

2) Die Aloëtinsäure.

Um die noch unsichere Zusammensetzung der Aloëtinsäure zu erforschen, hat Dr. Finckh dieselbe von Neuem untersucht (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 236).

Das Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë, wesentlich aus Chrysamminsäure und Aloëtinsäure bestehend, wurde mit essigsaurem Kali warm digerirt und das leichter lösliche aloëtinsaure Kali mit kaltem Wasser ausgezogen. Das gleichzeitig anwesende pikrinsaure Salz geht mit dem chrysamminsauren bei nachherigem Kochen mit viel Wasser in Lösung und bleibt darin, wenn während des Erkaltens das chrysamminsaure sich ausscheidet.

Das aloëtinsaure Kali dampft man mit essigsaurem Baryt im Wasserbad ein und gewinnt aloëtinsauren Baryt in warzigen Krystallen, die abgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt werden, wobei reine Aloëtinsäure als gelbes amorphes Pulver niederfällt.

Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, in kochendem besser mit purpurrother Farbe, die durch Säuren in Gelb übergeht, beim Neutralisiren mit Basen wieder erscheint. In Weingeist löst sie sich leicht mit rother Farbe und bitterem kratzenden Geschmack. Bei 120° giebt sie 1 Atom Ḣ ab und bräunt sich, auf Platinblech verpufft sie.

Als ziemlich starke Säure treibt sie Kohlensäure aus deren Salzen aus und bildet mit Alkalien leicht lösliche, mit schweren Metallen unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen.

Zusammensetzung $C_{14}H_2N_2O_{10}$, übereinstimmend mit Mulder's Formel bis auf 1 At. H.

Das *Kali-* und *Natronsalz* sind schwer krystallisirt zu erhalten.

Das *Barytsalz*, $C_{14}HBaN_2O_{10}$, ist weniger löslich und verpufft auf Platinblech.

Das *Silbersalz*, $C_{14}HAgN_2O_{10}$, ist ein schwarzrothes explodirendes Pulver.

Die Aloëtinsäure unterscheidet sich durch einen Mindergehalt von 2 At. Sauerstoff von der Chrysamminsäure und geht in diese durch Kochen mit Salpetersäure über.

In einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium verwandelt sich die Aloëtinsäure in eine blaue gelatinöse Masse, die mit kaltem Wasser gewaschen, in kochendem gelöst und mit Essigsäure versetzt einen Niederschlag bildet, der getrocknet dunkelblau wie Indig aussieht, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkalien mit blauer Farbe löst und auf Platinblech ohne Rückstand verglimmt. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist $C_{28}H_8N_2O_{14}$ und sie leitet sich aus der Aloëtinsäure folgendermaassen ab:

$$2(C_{14}H_2N_2O_{10}) + 4H - (N_2 + O_6) = C_{28}H_8N_2O_{14}.$$

---

3) Chrysocyaminsäure.

So nennt Dr. C. Finckh eine neue Säure, welche er durch Behandlung von Chrysamminsäure mit Cyankalium ganz nach Hlasiwetz's Verfahren bei der Pikrinsäure erhielt (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 229).

Das hierbei sich ausscheidende *Kalisalz* der neuen Säure, durch mehrmaliges Ausfällen mittelst kohlensauren Kalis gereinigt, ist schwierig zu krystallisiren. Seine violettrothe Lösung setzt beim Verdampfen eine bronzefarbige Haut und braune krystallinische Massen ab, die gerieben Metall-

glanz zeigen und bei 120° aus $C_{18}H_2KN_3O_{12}$ bestehen. Das lufttrockne Salz enthält 3 At. Krystallwasser.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{18}H_2(NH_4)N_3O_{12} + 3\dot{H}$, bildet dunkelgrüne Nadeln, die schwieriger als das Kalisalz und in Weingeist mit weinrother Farbe sich lösen.

Das *Barytsalz* fällt als rothbrauner Niederschlag, $C_{18}H_2BaN_3O_{12}$, der gerieben metallglänzend wird und nur in reinem Wasser ein wenig sich löst.

Das *Kalksalz*, $C_{18}H_2CaN_3O_{12} + 3\dot{H}$, ähnelt dem Barytsalz.

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_2AgN_3O_{12}$, ist ein rothbrauner Niederschlag, in viel kochendem Wasser löslich und erst nach langer Zeit sich zersetzend.

Das *Bleisalz* ist ein voluminöser rother Niederschlag, getrocknet metallglänzend. Alle Salze verpuffen beim Erhitzen wie Schiesspulver.

Die freie *Chrysocyaminsäure* erhält man durch Zusatz sehr verdünnter Salpetersäure zu einem ihrer Alkalisalze als unlöslichen Niederschlag, der getrocknet Metallglanz annimmt, in Alkohol löslich ist und beim Erhitzen ohne Rückstand verpufft. Zusammensetzung: $C_{18}H_3N_3O_{12} + 3\dot{H}$. Ob sie ein- oder zweibasig sei, ist noch unentschieden.

Ihre Entstehung erklärt sich so:

$$C_{14}H_2N_2O_{12} + 3C_2HN + 4\dot{H} = C_{18}H_3N_3O_{12} + 2NH_3 + 2\ddot{C}.$$

Nebenher entstehen noch andere nicht näher untersuchte Producte.

Einfach nitrirte Säuren scheinen nicht von Cyankalium angegriffen zu werden, es muss daher die Chrysamminsäure als Binitrosäure angesehen werden.

---

4) Hyperbromide der Diazosäuren.

Diese Verbindungen entstehen, wenn die Salpetersäureverbindung der betreffenden Säure mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure vermischt wird. Griess hat bisher drei solcher Verbindungen dargestellt, welche mit einander isomer sind (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 121).

Das *Hyperbromid der Diazobenzoësäure*, $C_{14}H_4N_2O_2, HBr, Br_2$, scheidet sich als schwer öliger Niederschlag ab, der bald zu

gelben Prismen erstarrt. Diese zerfallen für sich erhitzt unter Verpuffung, in kochendem Alkohol unter Gasentwickelung in Stickstoff, Brom und Brombenzoësäure, $C_{14}H_4N_2O_2, HBr, Br_2 = N_2 + Br_2 + C_{14}H_5BrO_4$. Die letztere ist gleich mit der aus Benzoësäure und Brom erzeugten Säure.

Die durch analoges Verfahren dargestellten isomeren Hyperbromide der Diazodracylsäure und Diazosalylsäure zersetzen sich ganz analog und die gebildeten Bromproducte stehen nach ihren Schmelzpunkten in derselben Beziehung zur Brombenzoësäure wie die entsprechenden gechlorten Säuren.

---

5) Hydrazosalicylige Säure.

Unter diesem Namen beschreibt Dr. Brigel (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 168) ein Reductionsproduct der nitrosalicyligen Säure, welches er durch die von Strecker zuerst eingeführte Methode mittelst Natriumamalgam (s. d. Journ. **91**, 132) darstellte.

Durch Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure zu der alkalischen Lösung, die mit etwas Weingeist versetzt wurde, schied sich ein feines rothbraunes amorphes Pulver aus, welches in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslich ist. Seine dunkelrothbraune Lösung in Ammoniak gab mit Silbernitrat erwärmt einen braunen Niederschlag und metallglänzendes Silber, und das Filtrat davon gab beim Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag von *hydrazosalicyliger* Säure, $C_{14}H_6NO_4$. Der Verf. hat diese nicht in ihre Salze verfolgt und bemerkt nur, dass sie mit starker Salzsäure gekocht sich zerlegt.

Der Reductionsprocess geht also nach dieser Formel vor sich:

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 4Na + H = C_{14}H_6NO_4 + 4\dot{N}a.$$

Es ist demnach über das zunächst zu erwartende Stadium der azosalicyligen Säure hinaus fortgeschritten.

---

6) Hydrazoanilin.

Dasselbe Reductionsverfahren, welches Strecker und nach ihm Andere auf nitrirte Säuren anwandten, um Azoverbindungen zu erzielen, hat Dr. Haarhaus auf Nitranilin angewandt (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 162).

Das Nitranilin gewann der Verf. durch Behandlung einer ammoniakalischen alkoholischen Lösung des Binitrobenzols mit Schwefelwasserstoff in der Kälte in schönen goldgelben Krystallen. Diese wurden in Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, die heiss filtrirte Lösung mit Wasser versetzt und der dabei entstandene Niederschlag aus Alkokol umkrystallisirt. Es schieden sich aus der weingeistigen Lösung lange goldgelbe Nadeln von *Hydrazoanilin*, $C_{24}H_{14}N_4$, aus.

Diese schmelzen über 140° und sublimiren grösstentheils unzersetzt, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Das Hydrazoanilin ist eine ziemlich starke Base und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze, von denen der Verf. einige untersucht hat.

Das *salzsaure* Salz scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base fast augenblicklich in feinen wie Musivgold glänzenden Blättchen aus $C_{24}H_{14}N_4, 2HCl$, die sich leicht in kaltem und warmem Wasser, nicht in Aether, schwer in Weingeist lösen. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Niederschlag des Doppelsalzes $C_{24}H_{14}N_4, 2HCl + 2PtCl_2$.

Das *schwefelsaure* Salz fällt aus der alkoholischen Lösung der Base bei Zusatz von Schwefelsäure als gelbes krystallinisches Pulver $C_{24}H_{14}N_4, 2\dot{H}\ddot{S}$, welches kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether sich löst.

Das *salpetersaure* Salz, auf analoge Art wie die vorigen dargestellt, bildet gelbe Nadeln, die leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether sich lösen.

7) Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid.

Die zuerst von Schischkoff und Rosing (s. dies. Journ. **74**, 81) beim Erhitzen des Chlorbenzoyls mit Phosphorchlorid bis 200° dargestellte Verbindung $C_{14}H_5Cl_3$ hat Limpricht von Neuem untersucht (Ann. der Chem. und Pharm. **134**, 55).

Es wurden gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid, jedoch nur bis 180° erhitzt, weil bei 200° Gelbfärbung und weitere Zersetzung eintrat.

Das Product der gegenseitigen Einwirkung gab bei der fractionirten Destillation anfangs etwas Salzsäure und viel Phosphoroxychlorid, dann Chlorbenzoyl und $C_{14}H_5Cl_3$, später $C_{14}H_4Cl_4$, schliesslich wahrscheinlich $C_{14}H_3Cl_5$.

Chlorbenzoyl und $C_{14}H_5Cl_3$ gingen zwischen 214 und 218° über und nur durch sehr oft wiederholte Destillation konnte das Chlorbenzoyl beseitigt werden, worauf der Siedepunkt zwischen 216° und 218° lag. Die so gewonnene farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit roch eigenthümlich, rauchte schwach, hatte bei 13° das spec. Gew. = 1,61, die Zusammensetzung $C_{14}H_5Cl_3$ löste sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Benzol und gab in dünner Schicht der Luft ausgesetzt Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser bis 150° zerlegte sie sich in Benzoësäure und Salzsäure, $C_{14}H_5Cl_3 + 4\dot{H} = C_{14}H_6O_4 + 3HCl$. Eine sehr kleine Verunreinigung wahrscheinlich von Chlorbenzoyl war trotz aller Bemühungen nicht zu beseitigen.

Die zwischen 244—246° und zwischen 246 und 248° übergehenden Fractionen hatten die spec. Gew. von 1,74 resp. 1,76 bei 13° und die Zusammensetzung $C_{14}H_4Cl_4$, glichen in den Eigenschaften der vorigen und veränderten sich mit heisser Natronlauge nicht anders, als dass der Siedepunkt nun zwischen 248—252° lag. Durch Erhitzen mit Wasser bis 150° zerlegt sich diese Verbindung langsam in Salzsäure und Chlorbenzoësäure ($C_{14}H_4Cl_4 + 4\dot{H} = C_{14}H_5ClO_4 + 3HCl$), welche einen Schmelzpunkt von 140° besass.

Der Verf. hält diese Verbindung $C_{14}H_4Cl_4$ nicht identisch mit der von Kolbe und Lautemann aus Salicyl-

säure und Phosphorchlorid gewonnenen von gleicher Zusammensetzung, weil er die seinige niemals zum Krystallisiren bringen konnte, dagegen glaubt er sie mit der von Carius und Kämmerer dargestellten isomeren identificiren zu dürfen.

Unter den Destillationsproducten von höchstem Siedepunkte (jenseits 310°) liess sich noch etwas gelbes dickflüssiges Liquidum gewinnen, welches Chlor und Sauerstoff enthielt. Letzteren auf Benzoësäure berechnet und die dazu gehörigen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff in Abzug gebracht, ergab sich ein Rest, der mit der Formel $C_{14}H_3Cl_5$ übereinstimmte.

---

8) Reactionen des Monochloräthyloxyds.

Durch Alkohol und essigsaures Kali wird nach A. Bauer (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 175) der Monochloräther in folgender Weise zerlegt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_6O_2 + C_4H_3KO_4 =$$

$$= KCl + C_4H_4O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_4 . C_4H_5O_2\\C_4H_4 . \quad Cl\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das neben Essigsäure und Chlorkalium auftretende Product ist ein Aether, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Chlor, das andere Atom durch Oxyäthyl ersetzt ist. Er bildet eine angenehm riechende bei 155° siedende Flüssigkeit, die auch, wie Lieben beobachtete, durch Einwirkung des Aethernatrons auf Monochloräther, und auch nach des Verf. Versuchen durch Einwirkung wasserfreien Silberoxyds auf denselben entsteht.

Bei der Einwirkung des trocknen essigsauren Silberoxyds auf Monochloräther findet sich unter den Producten eine analoge Verbindung, in welcher 1 At. Wasserstoff durch Oxacetyl vertreten ist. Sie hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4 . C_4H_3O_4\\C_4H_4 . \quad Cl\end{matrix}\right\}O_2$, scharfen Geruch, siedet bei 170° C. und zersetzt sich mit Kali in Essigäther.

---

9) Darstellung des Benzoyls.

Das Radical $C_{14}H_5O_2$ oder $C_{28}H_{10}O_4$ hat Brigel (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 171) aus dem Chlorbenzoyl isolirt, indem er mit Vorsicht das in Aether gelöste Chlorid mit Natriumamalgam behandelte.

Beim Verdunsten gab die ätherische Lösung zuerst die Krystalle des Benzoyls, dann beim Destilliren Benzoësäure und ein gelbliches Oel, welches ein Gemisch aus Benzoyl und Benzylalkohol war.

Das Benzoyl bildet kleine farblose Prismen von starkem Glasglanz, 146° C. Schmelzpunkt und unverändert sublimirbar. Sie lösen sich nur schwer in Alkohol und Aether, leichter in kalter concentrirter Schwefelsäure. In kochender weingeistiger Kalilauge löst es sich mit vorübergehend rother Farbe, Wasserzusatz fällt ein Oel, und das abfiltrirte Liquidum giebt mit Säuren farblose Krystallnadeln, anscheinend Benzoësäure. Die letztere Reaction gegen Kali erklärt sich wahrscheinlich so:

$$(C_{28}H_{10}O_4)+(\dot{K}\dot{H})_2=\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}+C_{14}H_5KO_4;$$

$$C_{14}H_6O_2+\dot{K}\dot{H}=C_{14}H_5KO_4+C_{14}H_8O_2.$$

Das Verhalten gegen Kali und der Schmelzpunkt unterscheiden das Benzoyl hinlänglich von dem isomeren Benzil.

LVIII.

Ueber die Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz.

Von

Dr. **Fr. Muck.**

In der „Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate, **13**, 1, 1865" ist eine Analyse der genannten Substanz von Herrn Bergreferendar Jordan mitgetheilt. Der Güte des Herrn Jordan verdanke ich eine Partie des von ihm analysirten Materials und auch das Resultat der Analyse, bevor dieselbe im Druck erschienen war.

Wegen beschränkter Zeit war es Herrn Jordan nicht vergönnt, seine Untersuchung über die Bestimmung der Hauptbestandtheile auszudehnen, resp. sich mit umfassenderen Versuchen über die eigentliche Constitution des sonderbaren Products eingehender zu beschäftigen.

Im Jahrgange 1860 des Berg- und Hüttenmännischen Jahrbuches geschieht der eigenthümlichen Abscheidung zuerst Erwähnung. Johann Müller zu Kromstadt bei Kaschau, der die Entstehung zuerst beobachtet hat, sagt a. a. O. Folgendes über die Bildung:

„Wenn man unser aus Spatheisenstein erblasenes Spiegeleisen in Gänzeform absticht, und verhindert, dass die Schlacke über das Roheisen läuft, dieses demnach eine ganz reine metallische Oberfläche zeigt, so spielt das Eisen, so lange es flüssig ist, an der Oberfläche in ähnlichen Bewegungen, als wenn Würmer sich darauf bewegten. Kurz vor dem Erstarren des Roheisens treten unter gewissen Umständen aus dem Roheisen dunkle Flecken, wie Blasen, auf, und schwimmen an der Oberfläche. Anfangs hielt ich diese Blätter oder Narben für Glühspahn, bei näherer Besichtigung zeigte sich jedoch, dass dieselben an der Oberfläche eine glänzend schwarze Farbe, wie Schwarzmangan, auf der Seite gegen das Roheisen hin ein ganz schlackenartiges Ansehen haben. Die Sache hat ein um so grösseres Interesse, als die Erscheinung mit der Qualität des Roheisens zusammenhängt. In Steiermark kann man Aehnliches nicht bemer-

ken, weil das Roheisen daselbst nicht in Gänzeform abgestochen, zugleich mit der Schlacke überlaufen gelassen wird. Bei Verschmelzung von Brauneisenstein, wie in vielen Hütten in der Umgebung von Gömör dieses der Fall ist, sieht man diese Narben nicht, oder wenn ja etwas dergleichen zum Vorschein kommt, so sind die erscheinenden Flecken ganz schwarz und erweisen sich als Glühspahn. Dieser tritt namentlich bei übersetztem Hochofengange fast immer auf, während die Narben bei Spatheisenstein-Roheisen sich nur bei völlig gaarem Gange einstellen. Im Weiteren kann ich bemerken, dass ich bei dem Kupolofenbetrieb mit Coak, und bei den Holzkohlenöfen in Preussen dieses würmerartige Spiel nie bemerkte. Es erscheint bei diesem Roheisen, als wenn eine Haut das flüssige Metall übersöge, welche Haut zerreisst, wenn das Roheisen aus der Kelle in die Form gegossen wird."

Die beschriebenen „Narben" (welche Bezeichnung ich für die Folge beibehalten will) sind von Robert Richter analysirt, und hat dieser folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	70,02
Thonerde	15,98
Eisenoxydul	3,05
Manganoxydul	8,37
Kalkerde	1,01
Schwefelsäure	0,91
Schwefel	0,05
	99,39

Dieser Analyse folgt eine andere von der vorigen sehr verschiedene, deren Material aus einer anderen Partie „ganz reiner Narben, unvermengt mit Schlacke oder Glühspahn" entnommen ist. Diese neuerliche nach Richter's ausdrücklicher Bemerkung verlässigere Analyse gab folgendes Resultat:

Kieselsäure	48,74
Manganoxydoxydul	39,45
Eisenoxydul	3,45
Kalkerde	4,21
Magnesia	2,28
Thonerde	0,89
Kupferoxyd	0,12
Schwefelsäure	0,28
Phosphorsäure	Spuren
	99,42

Leider fehlte Richter eine Analyse des Roheisens, bei dem diese Narbenbildung stattgefunden hat.

Ueber die Bildung der Narben sagt Richter Folgendes:

„Das Spatheisensteinroheisen zeichnet sich von anderem Roheisen, das unter übrigens ähnlichen Verhältnissen erblasen wird, vornehmlich durch einen grösseren Gehalt an chemisch gebundener Kohle und Mangan, wie durch einen geringen Gehalt an Silicium aus. Es ist diese Eigenthümlichkeit des Spatheisensteinroheisens durch jene Aenderung vollkommen zu erklären, welche die Spatheisensteine bei ihrer Verwitterung, ihrer Umwandlung in Brauneisensteine erleiden. In siliciumreichem grauen Roheisen sind Ausscheidungen von Kiesel nichts Seltenes; allein bei Spatheisensteinroheisen muss dieselbe sehr auffallen. Dasselbe gilt von der Thonerde."

„Für die verhältnissmässig so bedeutende Abscheidung der Kieselsäure und Thonerde muss demnach bei dem Spatheisensteinroheisen eine besondere Veranlassung vorhanden sein. Dass die Kieselsäure und Thonerde, oder zunächst Silicium und Aluminium auf ihre gegenseitige Abscheidung wirken, kann nicht wohl angenommen werden, weil diese beiden Körper im Spatheisensteinroheisen in relativ geringerer Menge vorkommen, als in jenem Roheisen, bei welchem die in Rede stehende Narbenbildung *nicht* stattfindet. Es kann daher angenommen werden, dass das Mangan die Veranlassung zur fraglichen Abscheidung sei, einerseits weil das Manganoxydul in den Narben nach der Kiesel- und Thonerde als vorwaltender Bestandtheil sich findet, und andererseits weil ein vorwaltender Mangangehalt zum Charakter des Spatheisensteinroheisens gehört, bei welchem die Narbenbildung sich einstellt."

„Eine wesentliche Unterstützung erhäl tdiese Hypothese durch die von dem Engländer Heath gemachte Entdeckung dass durch einen kleinen Zusatz von Kohlenmangan die Güte, besonders die Zähigkeit und Schweissbarkeit des Gussstahls wesentlich gewinnt. Bekanntlich zeigt der nach Heath's Methode dargestellte Stahl bei der chemischen Untersuchung *keinen* Mangangehalt; die Wirkung des Man-

gans kann daher nur in einer Abscheidung anderer fremder der Beschaffenheit des Stahls nachtheiliger Körper bestehen, wozu nebst anderen hauptsächlich die Erdmetalle gehören."

„Zur Bewirkung dieser Verbesserung des Stahls ist es nicht genügend, wenn das Mangan im bereits oxydirten Zustande in den Gussstahltiegel gebracht wird, wahrscheinlich weil es in diesem Falle an der Oberfläche des geschmolzenen Stahls bleibt, und sich sofort mit der Tiegelmasse verbindet. Wird das Mangan dagegen in metallischem Zustande eingetragen, so tritt dasselbe zunächst mit der ganzen Stahlmasse in Verbindung und wirkt dann durch seine leichte Oxydirbarkeit wie durch starke Verwandtschaft des Manganoxyduls zur Kieselsäure und Thonerde auch auf die Abscheidung des Siliciums und Aluminiums nach und nach in der ganzen Stahlmasse ein, indem immer neue Partien an die Oberfläche treten, wie aus der würmerartigen Bewegung an der Oberfläche des Spatheisensteinroheisens zu entnehmen ist. In neuerer Zeit sind durch Brunner verschiedene Versuche angestellt worden, das metallische Mangan auf andere Weise als früher darzustellen, und er hat dabei gefunden, dass sich das Silicium sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen mit Mangan verbindet. Es scheint nun, dass das Siliciummangan in sehr hoher Temperatur mit Roheisen zusammenschmelzen, eine Vereinigung aber bei niedriger Temperatur, wie solche nach dem Abstechen eintritt, nicht stattfinden kann. Das Siliciummangan als specifisch leichterer Körper begiebt sich an die Oberfläche des noch flüssigen Roheisens und wird dann daselbst durch die atmosphärische Luft oxydirt."

„Ein Gleiches geschieht wahrscheinlich auch mit Siliciumcalcium und Siliciummagnesium, welche Verbindungen in neuerer Zeit ebenfalls dargestellt worden sind."

„Mag die Erklärung der eintretenden Abscheidung vor der Hand dahingestellt sein, jedenfalls führt die vorliegende Thatsache der Narbenbildung einen grossen Schritt näher zur endlichen klaren Einsicht, wie das Mangan seine anerkannt wichtige Rolle besonders bei den Stahlprocessen spielt, und in dieser Beziehung ist der vorliegende Gegenstand von einem allgemeinen Interesse."

Im Jahrgang 1862 desselben Jahrbuchs erwähnt Richter bei Gelegenheit der Beschreibung einer krystallinischen wahrscheinlich aus Siliciummangan, Schwefelmangan und Schwefeleisen bestehenden, jedoch *in* einem Hochofen entstandenen Ausscheidung der zweiten Analyse (p. 386) nochmals, indem er betreffs dieser hinzufügt: „— — — dass nicht allein die Temperaturerniedrigung, sondern auch die bedeutende Druckverminderung die Abscheidung der Narben bedingt. Dass dieselbe beim Ueberlaufen mit Schlacke *nicht* stattfindet, ist dahin zu erklären, dass die Schlacke sowohl die Ursache einer langsamen Erstarrung ist, als auch einen gewissen Druck auf die abgestochene Masse ausübt, wozu ein frühzeitiges Erstarren der fremden Bestandtheile, und eine Absonderung derselben als specifisch leichteren verhindert wird." So weit Richter.

Obgleich Herr Jordan und ich leider in derselben Lage sind, eine Analyse des Roheisens nicht zu besitzen, aus dem unsere Narben abgeschieden sind, so glaube ich doch durch meine nachfolgenden Untersuchungen nicht allein bewiesen zu haben (abgesehen davon, dass die eben aufgeführten von Richter angenommenen Ursachen der Narbenbildung alle Gründe der Wahrschèinlichkeit für sich haben) — dass die oxydirenden und reinigenden Wirkungen des Mangans sich sogar noch weiter erstrecken, als Richter nach seinen Analysen annehmen konnte, auf den *Phosphor* nämlich, dessen Entfernbarkeit durch Mangan bis zu einem gewissen Grade durch neuerliche Arbeiten von Caron in Frage gestellt war (Compt. rend. t. **56**, p. 828).

Die nunmehr zur Sprache kommenden Narben sind aus zum Zwecke des Verpuddelns erblasenem Roheisen von der Concordiahütte bei Sayn ausgeschieden, und ist diess Auftreten, wie es scheint, das in Preussen zuerst beobachtete, indess in ganz gleicher Weise, wie F. Müller diess beschrieb.

Die Beschickung auf Concordiahütte besteht nach Jordan aus:

44 p.C. Magneteisen mit durchnittlich ½ p.C. Mangan.
16 „ Rotheisenstein mit Spuren von „
16 „ Spatheisenstein mit 3½ „ „
12 „ Brauneisenstein „ 7 „ „
12 „ Puddelschlacken.

Diese Beschickung wird mit einem Zuschlage von 42 p.C. Kalk bei Anwendung von Saarkoaks und heissem Winde (200°) verschmolzen. Jordan beschreibt die Narben als schlackenartige Abscheidung, von schwarzer ins Grüne spielender Farbe. Das specifische Gewicht hat Jordan zu 3,715 bestimmt, und giebt folgende procentische Zusammensetzung an:

Kieselerde	30,070 =	15,612 O	
Eisenoxydul	35,950 =	7,950 „	
Eisen (an Schwefel geb.)	3,033 =	— „	
Thonerde	3,316 =	1,552 „	15,582
Manganoxydul	24,565 =	5,525 „	
Kalkerde	1,561 =	0,446 „	
Magnesia	0,174 =	0,070 „	
Schwefel	1,733		
	100,402		

Das Sauerstoffverhältniss führt unter Annahme von Thonerde statt Phosphorsäure (s. unten) zu der Formel:

$$9\dot{R}_3\ddot{S}i + \dot{A}lSiO_3.$$

Der Beschreibung habe ich hinzuzufügen, dass die Narben mit Ausnahme des schwarzen oxydischen Ueberzuges auf den ersten Blick ganz homogen erscheinen. Jener oxydische Ueberzug, den ich in der Folge kurz mit „Oxydschicht" bezeichnen will, ist mattglänzend und eisengrau, von verschiedener Dicke und verschiedener Härte. Die Farbe des Strichpulvers wechselt zwischen Grauschwarz und Braun, theils an Eisenhammerschlag (Glühspahn), theils an Manganoxyde erinnernd. Schleift man ein dickeres Stück (die grösste Dicke scheint 2 Mm. nicht zu übersteigen) senkrecht an, so erscheint die Fläche, namentlich beim Befeuchten doch nicht völlig homogen, vielmehr unten hell eisengrau gefärbt, welche Farbe nach oben — der Oxydschicht zu — mehr und mehr dunkel und ins Braune ziehend erscheint, wobei sich eine gleichzeitige Abnahme der Härte bemerkbar macht. Die Oxydschicht ist so fest haftend, dass an eine mechanische Entfernung nicht gedacht

werden kann. Eine Ausziehung von Glühspahn mittelst des Magneten wollte nicht gelingen. Die Menge von Eisenoxydoxydul schien deshalb schon gegen die eines Manganoxydes sehr zurückzutreten. Zwei vorläufige Bestimmungen des Sauerstoffverlustes — Glühen im Wasserstoffstrom und Auffangen des Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr — ergaben im Mittel 1,989 p.C. O. Nach der Mosander'schen Formel $6FeO + Fe_2O_3$ müsste diess 8,176 p.C. Glühspahn entsprechen, eine Menge, die ein Ausziehen mit dem Magneten sicherlich ermöglicht haben würde.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom trat unerwarteterweise Schwefelwasserstoff auf, so bedeutend zwar, dass auf Bestimmbarkeit zu schliessen war. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff beweist, dass die Annahme, der Schwefel sei einzig als FeS vorhanden, keinesfalls richtig ist, denn Einfachschwefeleisen verändert sich bekanntlich im Wasserstoffstrom nicht.

Eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens kann *nicht* angenommen werden, da bei einer Temperatur, wie sie bei der Bildung unserer Substanz gegeben ist, alle höheren Schwefelungsstufen des Eisens in FeS verwandelt werden. Ganz das Gleiche würde für Schwefelcalcium (CaS) gelten, wenn dessen Annahme überhaupt zulässig wäre. Die Schwefelwasserstoffentwickelung muss daher von einem schwefelsauren Salz abgeleitet werden, worauf ich später zurückkommen werde*).

Vorläufig nur von der qualitativen Verschiedenheit zwischen Richter's und Jordan's Analysen zu reden, so besteht diese in der Anwesenheit von *Kupferoxyd* und *Phosphorsäure*, die Jordan nicht angiebt. Ich habe die qualitative Analyse wiederholt und zwar auch kein Kupfer oder sonst ein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall gefunden, wohl aber mit molybdänsaurem Ammoniak *Phosphorsäure in ganz beträchtlicher Menge* nachgewiesen. Warum

*) Die Beobachtung, dass schwefelreiche Schlacken gewöhnlich hohen Mangangehalt zeigen, ist alt und oft gemacht, und steht mit den Caron'schen Versuchen über die Entschwefelung durch Mangan in Einklang.

diese Herrn Jordan entgangen ist, lässt sich durch die Vermuthung erklären, dass er sich entweder sehr *verdünnter* oder noch wahrscheinlicher einer *sehr viel freie* Salzsäure enthaltenden Lösung bei Anwendung der *salzsauren* Lösung von molybdänsaurem Ammoniak bedient hat. Unter diesen beiden Umständen tritt nämlich die Sonnenschein'sche Reaction entweder sehr langsam oder (bei grossem Ueberschuss von Salzsäure) sogar *gar nicht* ein. In Heft 4, Jahrgang 3 der Zeitschrift für analytische Chemie hat Fresenius diese Thatsache durch zahlreiche directe Versuche constatirt.

Angesichts dieser habe ich mich zur Nachweisung und später zur Abscheidung der Phosphorsäure ausschliesslich salpetersaurer Lösung bedient.

Zur Prüfung auf Thonerde wurde ein Theil des Ammoniakniederschlags verwandt. Zur Abscheidung der Phosphorsäure wählte man die Reissig'sche Methode (Kochen der salpetersauren Lösung mit Stanniol). Das zinnfreie Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag wurde mit Kalilauge gekocht, das Filtrat vom Eisenoxyd mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak versetzt, wobei sich nach langer Zeit nur *äusserst geringe Spuren* von Thonerde zu erkennen gaben. Offenbar war das, was Jordan als Thonerde aufführt, *Phosphorsäure*, und ist die vermeintliche Thonerde nach Wägung des Ammoniakniederschlags und darauf folgender Bestimmung des Eisenoxyds aus der Differenz berechnet. (Siehe Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate **13**, 1. p. 94).

Das Pulver der Narben wird zwar von heisser Salzsäure unter Gallertebildung ziemlich leicht zersetzt, vollständig aber nur bei ausserordentlich feiner Pulverung. Bei den später folgenden Analysen (II. III. IV.) wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen. Beim Behandeln des Pulvers mit Salzsäure treten folgende Erscheinungen auf:

Schon in der Kälte entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Der Geruch verschwindet bald beim Erwärmen und man erhält anfangs eine *tiefbraune* Lösung, welche Farbe erst nach längerem Kochen einer *rothgelben* von Eisenchlorid Platz macht. Die anfänglich braune durch Erwärmen ver-

schwindende Farbe ist durch die Anwesenheit von Manganoxydoxydul, mit anfänglicher Bildung von Mangansuperchlorid bedingt, und der Farbenwechsel dieselbe Erscheinung, wie man sie jederzeit beim Auflösen Mangansuperoxyd haltender Eisensteine beobachtet. Die rothgelbe Farbe der Lösung ist eine viel zu intensive, als dass sie allein vom Eisenoxyd des gelösten Glühspahnes herrühren konnte, was durch die später vorgenommene Eisenoxydul- und Oxydbestimmung bestätigt wurde. Der grössere Theil des in der Lösung vorhandenen Eisenoxyds resp. Chlorids war durch das beim Auflösen des Mn_3O_4 entwickelte Chlor gebildet worden. Chlorgeruch konnte natürlich wegen im Ueberschuss vorhandenem Eisenoxydul nicht auftreten. Die bisherige Annahme, dass der Sauerstoffverlust beim Glühen im Wasserstoffstrom dem vorhandenen Glühspahn entspreche, musste dadurch insofern eine Aenderung erleiden, als der Sauerstoffverlust zum Theil auch das Manganoxydoxydul trifft, welches im Wasserstoffstrom zu Oxydul reducirt wird. Der vorwiegend braune Strich der Oxydschicht liess schon auf grossen Manganoxydgehalt (Mn_3O_4) schliessen.

Beim Verdünnen der *heissen* salzsauren Lösung mit *kaltem* Wasser tritt sofort ein schwacher aber ganz deutlicher Geruch nach *Phosphorwasserstoff* auf. Beim Verdünnen der zuvor *erkalteten* Lösung tritt der Geruch nicht auf. Dieser eigenthümlichen Erscheinung geschieht von Percy (dessen Metalllurgie, bearb. von Knapp und Wedding, p. 97) Erwähnung. A. a. O. ist diess Verhalten vom Phosphoreisen, $Fe_{12}P$, angegeben, bei anderen Phosphoreisenverbindungen scheint diess nicht beobachtet zu sein.

Wenn nun zwar das a priori zu vermuthende Vorhandensein eines Phosphormetalls erwiesen war, so ergab sich aus nachfolgenden Versuchen doch, dass der Phosphor doch ganz überwiegend als Phosphorsäure zugegen ist. Leitet man das über die glühende Substanz streichende Wasserstoffgas in ammoniakalische Silberlösung, so trübt sich dieselbe sofort, und setzt sich endlich ein schwarzer Niederschlag ab, welcher wesentlich zwar Schwefelsilber ist, aber auch Phosphorsilber enthält. Schmilzt man denselben mit Salpeter, laugt mit Wasser aus, so lässt sich in der mit

Salpetersäure angesäuerten Lösung mittelst molybdänsaurem Ammoniak eine geringe Menge Phosphorsäure deutlich nachweisen. Es ist bekannt, dass einzelne phosphorsaure Salze im Wasserstoffstrom geglüht flüchtige Phosphorverbindungen liefern. Phosphorsaures Eisenoxyd (Fe_2O_3, PO_5) verwandelt sich hierbei zunächst in pyrophosphorsaures Eisenoxydul ($2FeO, PO_5$), und bei Weissgluth entweichen unter gleichen Bedingungen Wasser, Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphor. (Percy, Metalllurgie, 2, p. 91).

Aus der Behandlung mit sehr verdünnten Säuren ergiebt sich ein weiterer Beweis für die Präexistenz der Phosphorsäure. *Verdünnte kalte* Säuren, Salzsäure, Salpetersäure, ja selbst *Essigsäure* ziehen beträchtliche Mengen Phosphorsäure aus.

Wie aus mehreren quantitativen Versuchen hervorgeht, schwankt der Phosphorgehalt zwischen 3,316 und 5,479 p.C.

Kochende Kalilauge zieht *Kieselsäure, Schwefelsäure* und *Phosphorsäure* aus. (Quantitative Versuche folgen weiter unten.)

Es ist klar, dass die durch Essigsäure ausziehbare Phosphorsäure sämmtlich fertig gebildetem Phosphat angehörig ist, da sämmtliche Phosphorverbindungen des Eisens und Mangans, die hier doch nur angenommen werden können von *concentrirten*, und zwar Mineralsäuren, äusserst schwer, von *verdünnten* kalten gar nicht angegriffen werden. Es entsteht hier die Frage, ob das in kalten verdünnten Säuren lösliche Salz Eisen- oder Manganphosphat ist. Die Annahme der Unlöslichkeit des ersteren in Essigsäure ist allerdings die für die Mehrzahl der Fälle giltige. Von dem Verhalten des letzteren gegen Essigsäure geschieht meines Wissens nirgendswo Erwähnung.

Directe Versuche haben zu folgenden Thatsachen geführt:

1) Das durch Fällen von Eisenchlorid mit phosphorsaurem Natron und völliges Auswaschen erhaltene Phosphat ist nach heftigem Glühen in kalter Essigsäure *fast absolut* unlöslich, was die Phosphorsäure angeht.

2) Ganz das Gleiche gilt von dem durch Fällen von

Eisenvitriol mit phosphorsaurem Natron erhaltenem und geglühtem Phosphat.

3) Ganz verschieden von den vorigen verhält sich das geglühte, basisch-phosphorsaure Manganoxydul (durch Fällen von Manganchlorür mit phosphorsaurem Natron dargestellt). Schüttelt man nämlich dieses geglühte Phosphat nur einen *Augenblick* mit kalter Essigsäure, so nimmt diese sofort ganz beträchtliche Mengen Phosphorsäure auf.

Dieser Thatsache gegenüber fällt der Umstand, dass die mit dem Narbenpulver geschüttelte Essigsäure neben vorwiegendem Mangan auch etwas Eisen enthält, gar nicht ins Gewicht, da auch Glühspahn unter gleichen Verhältnissen Eisen abgiebt.

Die vorstehenden Versuche sind zu öfteren Malen und immer mit ganz gleichem Erfolg angestellt, und müssen zu der Annahme führen, dass die vorhandene Phosphorsäure mindestens vorwiegend an Manganoxydul gebunden ist.

Nach der Entstehungsweise der Narben waren darin eben so gut als Phosphormetall auch Reste von noch nicht oxydirtem Siliciummetall oder auch Silicium zu vermuthen. Silicium-Eisen und Mangan werden von Chlorwasserstoffsäure schwierig, beide unter Entwickelung von Siliciumwasserstoff, das letztere unter gleichzeitiger Bildung von Siliciumoxyd angegriffen. Das letztere kann, da es durch Umhüllung die weitere Einwirkung verhindert, durch kaustisches Kali, worin es sich unter Wasserstoffentwickelung löst, entfernt werden. Mehrfache in dieser Richtung angestellte Versuche gaben durchaus negatives Resultat. Selbst wenn wirklich ein durch Salzsäure zersetzbares Siliciummetall vorhanden wäre, so wäre wegen der auftretenden Chlorentwickelung kein Gelingen zu hoffen gewesen.

Die Glühung in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoff, wobei vorhandenes freies Silicium Chlorkieselwasserstoff ($Si_2Cl_3 + 2HCl$) hätte geben können, konnte aus dem angeführten Grunde zu keinem Resultat führen. Das vorgeschlagene Wasser enthielt natürlich Eisenchlorid, daneben etwas Eisenchlorür, welches, da bei keiner sehr hohen Temperatur geglüht wurde, durch Reduction entstanden zu

sein scheint, da die Lösung ausser etwas Schwefelsäure noch schweflige und unterschweflige Säure enthielt. Fällte man nämlich mit Chlorbaryum, so schied das Filtrat nach dem Kochen mit Chlorwasser aufs Neue schwefelsauren Baryt ab. Da beim Glühen im Chlorwasserstoffstrom sowohl Schwefelwasserstoff als Chlor auftritt, so lässt sich die Bildung von Chlorschwefel annehmen, und aus dessen Zersetzung mit Wasser die Bildung unterschwefliger, resp. schwefliger Säure erklären.

Nachstehend folgen die Resultate der quantitativen Versuche. Die Totalanalysen sind nach allgemein bekannten Methoden ausgeführt*). Die Trennung und Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure geschah in der Weise, dass der durch essigsaures Natron erhaltene Niederschlag in Salpetersäure gelöst, und in gemessenen Mengen der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lösung 1) Eisenoxyd + Phosphorsäure durch Fällen mit Ammoniak, 2) Eisenoxyd (durch Fällen als Schwefeleisen nach Weinsäurezusatz mit Schwefelammonium abgeschieden, 3) die Phosphorsäure mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak abgeschieden und schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt wurden.

Der Vergleichung halber führe ich vorläufig die Basen, resp. Metalle sämmtlich als Monoxyde auf.

	I. (Jordan.)		II. (Muck.)		III. (Muck.)		IV. (Muck.)	
		O		O		O		O
Kieselsäure	30,070	15,612	31,874	16,86	31,939	16,89	28,731	15,20
Eisenoxydul	39,849	8,855	39,609	8,80	38,107	8,41	45,873	10,19
Manganoxydul	24,565	5,525	24,612	5,53	25,876	5,82	21,108	4,74
Kalk	1,561	0,446	1,580	0,45	1,363	0,39	0,615	0,02
Magnesia	0,174	0,070	0,150	0,06	0,051	0,02	0,031	0,01
Phosphorsäure	3,316		3,401		4,088		4,335	
Schwefel	1,733		1,602		1,701		0,824	
	101,268		102,828		103,125		101,517	
	$SiO_2 : RO$		$SiO_2 : RO$		$SiO_2 : RO$		$SiO_2 : RO$	
	1,05 : 1		1,13 : 1		1,15 : 1		1,015 : 1	

*) Die Aufschliessung geschah mit kohlensaurem Natronkali unter Zusatz von Salpeter zur Oxydation des Schwefels.

Das Material, welches zu den Analysen II. und III. verwandt war, ist, kleine Differenzen abgerechnet, dem von Jordan gewählten offenbar sehr ähnlich. Analyse IV. weicht von den übrigen etwas ab, und stammt auch von einer anderen Pulverung. Alle nachfolgend beschriebenen Einzelversuche sind übrigens mit demselben Pulver gleichförmigster Mischung angestellt.

Trotzdem in der vorstehenden procentischen Zusammenstellung sämmtliche Basen als Monoxyde aufgeführt sind, so springen doch die Ueberschüsse in die Augen, die nur in Sauerstoff ihre Quelle haben können, der in Wirklichkeit theils mit Phosphor, Silicium und Schwefel, theils der proportionalen Menge Eisen und Mangan *nicht* verbunden ist. Trägt man noch den thatsächlich vorhandenen höheren Oxyden Rechnung, so stellen sich die Ueberschüsse immer noch bedeutender heraus. Würde man beispielsweise nur 0,5 p.C. Phosphor mit Eisen zu der früher erwähnten Verbindung $Fe_{12}P$ verbunden annehmen, so würde diess einen Ausfall von 0,96 p.C. machen, und ähnlich würde diess bei Silicium der Fall sein.

Man sieht, dass sich die Zusammensetzung der Substanz auf diese Weise mehr und mehr von der eines Singulosilicats entfernt, vielmehr die Sauerstoffzahlen der Basen RO und der Kieselsäure dem Verhältnisse 1 : 2 sich nähern würden, wobei ausserdem noch die mit Phosphorsäure verbundene Menge Basis mit in Rechnung zu bringen ist.

Mit dem auch zur Analyse IV. verwendeten Pulver sind noch folgende Einzelbestimmungen ausgeführt worden.

I. Eine gewogene Menge wurde mittelst Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre gelöst und das Eisenoxydul mittelst Chamäleon bestimmt.

Es ergab sich ein Procentgehalt von	38,162	FeO.
Der Totalgehalt nach Analyse IV. entspricht	45,950	„
	7,788	„

7,788 p.C. FeO entsprechen 8,653 p.C. Eisenoxyd, welches in der salzsauren Lösung enthalten war.

II. Eine gewogene Menge wurde im Kugelrohr in getrocknetem Wasserstoffstrom geglüht und das entweichende Wasser im gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Dieses

stand mit zwei communicirenden Vorlagen in Verbindung, die mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllt waren. Das Zuleitungsrohr der ersten Vorlage war im Kautschukstopfen luftdicht auf und abschiebbar. Nach ½stündigem Ueberleiten von Wasserstoff bei heller Rothgluth wurde das erwähnte Zuleitungsrohr der ersten Vorlage gehoben, so dass das Gas nunmehr in die bis dahin ungetrübt gebliebene Silberlösung der zweiten Vorlage direct eintreten musste. Da der Inhalt derselben auch nun ungetrübt blieb, so war die Schwefelwasserstoffentwickelung, und schon vor dieser auch das Entweichen von Wasser als beendet anzusehen.

Die Wasserzunahme des Chlorcalciumrohres entsprach 2,145 p.C. Sauerstoff. Nach der anfänglichen Voraussetzung ehe die Gegenwart von Manganoxydoxydul berücksichtigt war, entspräche der Sauerstoffverlust 8,818 p.C. Glühspahn von der Formel $6FeO, Fe_2O_3$, was 2,721 p.C. Eisenoxyd entspricht; also eine viel kleinere Menge Eisenoxyd als die bei Titrirung des Eisenoxyduls aus der Differenz gefundene. Die Anwesenheit von Manganoxydul ist dadurch indirect auch quantitativ erwiesen. Die Menge des letzteren kann man unter Annahme von etwa 8 p.C. Eisenoxyd in der salzsauren Lösung bis zu 11,5 p.C. annehmen, da die Einwirkung auf Oxydul in salzsaurer Lösung nach der Gleichung $Mn_3O_4 + 2FeCl + 4HCl = 3MnCl + Fe_2Cl_3$ vor sich geht.

Die leichte Zersetzbarkeit des Silicats durch Salzsäure trotz der hohen Silicirung desselben kann nicht auffallend erscheinen, wenn man sich erinnert, dass Silicate, wie Granat, Epidot etc., im rohen Zustande so gut wie nicht, nach vorhergegangener Schmelzung oder sogar nur Glühung dagegen vollständig durch Salzsäure zerlegt werden.

Um auf die Glühung im Wasserstoffstrom zurückzukommen, so geschah die Analyse des hierbei erhaltenen Silberniederschlags in der Weise, dass man denselben mit kohlensaurem Natron und Salpeter in geeignetem Ueberschuss schmolz, die Schmelze mit Wasser auslaugte und aus der filtrirten Lösung nach Ansäuern mit Salpetersäure die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt fällte. Der erhaltene schwefelsaure Baryt entsprach 0,165 p.C. Schwefel. Im Filtrat war durch salpetersaure Lösung von molybdänsau-

rem Ammoniak entschieden Phosphorsäure nachgewiesen worden, jedoch war die Menge des Niederschlags so gering, dass sich in Anbetracht des nur etwa 3 p.C. betragenden Gehaltes an Phosphorsäure in demselben auf die quantitative Bestimmung verzichten liess.

Der Inhalt des Kugelrohres wurde in zwei Theile getheilt, der eine mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, und in der wässrigen Lösung der Schmelze die Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt.

Die Phosphorsäure betrug 4,254 p.C.
Der Schwefel betrug 0,652 „

Obige als Schwefelwasserstoff entwichene Menge Schwefel — nämlich 0,165 p.C. + 0,652 p.C. (dem beim Glühen zurückgebliebenen) respräsentiren somit bis auf einen ganz kleinen Verlust (0,007 p.C.) die ganze in der Totalanalyse IV. gefundene Menge.

Die im Kugelrohr verbliebene Phosphorsäuremenge differirt von der in Analyse IV. aufgeführten (4,335—4,254) um 0,081 p.C., welche Differenz sich auf Verlust, und die im Silberniederderschlag gefundene geringe Menge Phosphorsäure vertheilt.

Der andere Theil des Kugelrohrinhaltes wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. und 9 Theilen Wasser) in der Kälte 6 Stunden behandelt. Es trat dabei ziemlich lebhafte Entwickelung stinkenden Wasserstoffgases auf, das seinen Geruch theils Schwefelwasserstoff (von unzersetztem und aus Sulfat gebildetem Schwefelmetall herrührend), theils auch etwas Phosphorwasserstoff verdanken mochte.

Sowohl in der Lösung als im Rückstand wurde die Phosphorsäure bestimmt.

In der Lösung waren vorhanden	3,004 p.C.	Phosphorsäure.
Im Rückstand waren vorhanden	0,051 „	„
Summe	3,055 p.C.	Phosphorsäure.

Die Differenz zwischen dem in Analyse IV. gefundenen Phosphorsäuregehalt und dem letztgefundenen — 4,335—3,055 = 1,280 rührt überwiegend wohl von dem mit Salpetersäure entwickelten Phosphorwasserstoff her. Nach Struve entsteht beim *Glühen von* phosphorsaurem Eisenoxyd in Was-

serstoff ein Phosphoreisen (Fe_3P_2), welches leicht von Säuren angegriffen wird. In diesem Falle dürfte die entsprechende Manganverbindung mit anzunehmen sein. Bei der von Struve beschriebenen Verbindung geht der Phosphor unter Anwendung einer starken Säure sämmtlich in Phosphorsäure über. Bei der grossen Verdünnung der Säure ist die Phosphorwasserstoffentwickelung erklärlich. Ein analoges Verhalten zeigt das Einfach-Schwefeleisen, welches mit verdünnter Salpetersäure Schwefelwasserstoff entwickelt, während concentrirte den Schwefel theils zu Schwefelsäure oxydirt, theils als solchen abscheidet.

Der Uebergang der harten glänzenden Silicatmasse in die braune Oxydschicht nach oben zu liess deutlich erkennen, dass, nachdem das Silicat ursprünglich durch Oxydation der emporgestiegenen Silicium- und Phosphormetalle entstanden ist, das gebildete Silicat einen weiteren Oxydationsprocess erlitt, was aus dem Vorhandensein von höheren Oxyden in der oberen Schicht hervorgeht. Dass hierbei ein Theil der Kieselsäure aus der Silicatverbindung austreten würde, ist eine naheliegende Vermuthung, die in dem gleichen Verhalten Eisenoxydul haltender Schlacken eine Stütze und in folgenden Versuchen ihre volle Bestätigung findet.

III. Eine gewogene Menge Substanz wurde mit kiesel- und schwefelsäurefreier Kalilauge in einer Platinschale längere Zeit gekocht, verdünnt, angesäuert und zur Trockne verdampft. Nach dem Erkalten, Befeuchten mit Säure und Lösen in heissem Wasser blieb in der That Kieselsäure zurück, ihr Gewicht entsprach 1,095 p.C.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde heiss mit Barytlösung gefällt. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts entsprach 0,606 p.C. Schwefelsäure. Obwohl auch in der salzsauren Lösung des Narbenpulvers Schwefelsäure nachgewiesen wurde, so erlaubte doch erst die Ausziehbarkeit der Schwefelsäure durch Kalilauge einen sicheren Schluss auf die Präexistenz jener. Die Schwefelsäure kann sowohl als an Eisenoxyd an basischem Salz, wegen der geringen Feuerbeständigkeit desselben wahrscheinlicher als an Manganoxydul gebunden angenommen werden.

Die Bildung eines Sulfats aus Schwefelmetall liesse sich in ähnlicher Weise denken, wie die Bildung von schwefliger Säure aus Eisenoxyd und Schwefeleisen nach der bekannten Gleichung:

$$FeS + 10Fe_2O_3 = 7Fe_3O_4 + SO_2.$$

Die Bildung von Schwefelsäure statt schwefliger Säure ist erklärt, wenn man dem Mn_3O_4 als kräftigeren Sauerstoffübertrager die Rolle des Eisenoxyds zutheilt. Wie schon oben angedeutet, ist die Schwefelwasserstoffentwickelung im Wasserstoffstrom von schwefelsaurem Salz abzuleiten. Ein solches kann denn basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, oder aus bereits erwähntem Wahrscheinlichkeitsgrunde Manganoxydulsulfat sein, welches unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Oxysulfuret, $MnO + MnS$, übergeht.

Nach Entfernung des Barytüberschusses von der obigen Fällung der Schwefelsäure wurde die stark concentrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur gefällt. Die erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia entsprach 1,300 p.C. Phosphorsäure.

Es ist fraglich, ob die Ausziehung der Kiesel-, Schwefel- und Phosphorsäure eine vollständige ist, ein grosser Werth ist den bezüglichen Versuchen in quantitativer Beziehung daher nicht beizulegen.

Zu bemerken ist, dass beim Kochen mit Kalilauge die ursprünglich hellgraue Farbe des Pulvers in eine rehbraune überging, namentlich war diess bei dem obenauf schwimmenden Theil des Pulvers der Fall. Die erwähnte Farbe erinnert lebhaft an die, welche der Niederschlag von Manganlösungen mit kohlensauren Alkalien an der Luft annimmt.

Aus den neben den Totalanalysen angestellten Versuchen geht hervor, dass die *näheren* Bestandtheile der Narben folgende sind:

1) Ein Silicat von FeO, MnO, CaO und MgO.
2) Phosphormetalle (Eisen, Mangan).
3) Schwefeleisen (FeS), vielleicht auch Schwefelmangan oder Manganoxysulfuret (MnO, MnS).
4) Manganoxydoxydul.
5) Eisenoxydoxydul.
6) Manganoxydulphosphat.

7) Eisenoxyd- oder Manganoxydulsulfat.

8) Unverbundene Kieselsäure.

9) Silicium-Eisen oder -Mangan (?).

Eine procentische Bestimmung der in 1—9 aufgeführten näheren Bestandtheile würde theils nur eine approximative sein, theils ist sie auch gar nicht möglich, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Bestimmung des Eisenoxyduls ist nicht möglich, weil das gleichzeitige Vorhandensein von Mn_3O_4 eine theilweise Oxydation zur Folge hat.

2) Die Bestimmung von Oxydationsstufen durch Glühen im Wasserstoffstrom führt zu keinem richtigen Resultat, weil sowohl Eisenoxyduloxyd als Manganoxydoxydul hierbei Sauerstoff verlieren.

3) Eine jodometrische Bestimmung des Mn_3O_4 ist wegen der reducirenden Wirkung des Eisenoxyduls nicht ausführbar.

4) Wegen der erwähnten oxydirenden Einflüsse kann die Nachweisung von Phosphormetallen im glücklichen Falle nur quantitativ geschehen.

5) Das Gleiche gilt für Siliciummetalle und Silicium.

6) Aus demselben Grunde führt die Schwefelwasserstoffbestimmung zu keinem sicheren Schluss.

Gegen Richter's Entstehungserklärung der Narben lässt sich nichts einwenden. Dass Silicium und Phosphor an Metalle gebunden und nicht in Form von Silicaten und Phosphaten im flüssigen Roheisen gelöst sein konnten, ist einleuchtend, die Nachweisung von Phosphorwasserstoff ist überdiess ein directer Beweis dafür. Daraus, dass neben Resten von Phosphormetall Phosphorsäure, neben Schwefelmetall Schwefelsäure vorhanden ist, dass endlich von unten nach oben ein zunehmender Gehalt von höheren Oxyden des Eisens und Mangans stattfindet, geht unzweifelhaft hervor, dass dem ersten Stadium der Oxydation, nämlich der Silicium- und Phosphormetalle zu Silicat und Phosphat, weitere Oxydationen, nämlich der Schwefelmetalle zu Sulfaten, Bildung höherer Oxyde folgt, die sowohl als Sauerstoffübertrager wirken, als durch ihre Bildung ein gleichzeitiges

Zerfallen eines Antheiles von Silicat unter Abscheidung von Kieselsäure zur Folge haben.

Wenn der Beweis geliefert ist, dass die nicht unbeträchtliche Menge Phosphorsäure mit dem Mangangehalt in directester Beziehung steht, weil eben die überwiegende Menge der Phosphorsäure nur an Manganoxydul gebunden sein kann, so scheint diese Thatsache in Widerspruch zu stehen mit den Folgerungen, die Caron aus seinen Versuchen über die Einwirkung des Mangans auf phosphorhaltiges Eisen gezogen hat (Compt. rend. t. **56**, p. 828 und dies. Journ. **89**, 504). Caron fand nämlich, dass Mangan nicht auf Abscheidung des Phosphors aus phosphorhaltigem Eisen wirke.

Der Widerspruch dürfte jedoch nur deshalb ein nur scheinbarer sein, da Caron z. B. einen Zusatz von 6 p.C. Mangan, und dieses als solches angewandt, nie überschritten und bei Schmelzen und Erkalten im Tiegel unter ganz anderen Druck- und Temperaturverhältnissen gearbeitet hat, als sie beim Erblasen von Roheisen stattfinden, aus dem die Abscheidung der Narben erfolgte.

Ein hoher Phosphorsäuregehalt in Rohschlacken ist nichts Seltenes. Dass jene als solche darin enthalten ist, ist eine unläugbare Thatsache. In Percy's Metallurgie, **2**, 128, sind solche Analysen aufgeführt.

Schlacke 1) enthält 5,43 p.C. Phosphorsäure und 4,21 p.C. Manganoxyd, Mn_3O_4?.

„ 2) enthält 9,60 p.C. Phosphorsäure und 11,15 p.C. Manganoxyd, Mn_3O_4?.

„ 3) entsält 13,87 p.C. Phosphorsäure und 8,98 p.C. Manganoxyd, Mn_3O_4?.

Die Schlacken waren mit zunehmendem Mangan- und Phosphorgehalt leichtflüssiger. A. a. O. ist die Entstammung der Phosphorsäure von leicht schmelzbarem, ausgesaigerten Phosphoreisen vermuthungsweise ausgesprochen. Der betreffende Paragraph schliesst mit den Worten:

„Uebrigens ist auch der Unterschied im Mangangehalt sehr merkwürdig."

Mehrere Puddelschlacken von verschiedenem Mangan- und Phosphorgehalt, die ich untersuchte, verhielten sich

sämmtlich darin gleich, dass das Pulver derselben mit kalter Essigsäure nur wenige Secunden geschüttelt, an jene sofort Phosphorsäure abgab, und werde ich in späteren Mittheilungen vielleicht Gelegenheit nehmen, auf weitere in der Constitution zwischen Puddelschlacken und der beschriebenen Substanz bestehende Analogien zurückzukommen.

Bonn, im August 1865.

LIX.

Ueber das Fluorthallium.

Von

Dr. **Max Buchner** in Graz.

Unter den Verbindungen des Thalliums, welche von Crookes, Lamy, Kuhlmann, Werther und Anderen dargestellt wurden, fehlt noch das Fluorthallium. Ich erhielt dasselbe durch Auflösen von kohlensaurem Thalliumoxydul in wässriger Fluorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction und Abdampfen der Lösung in einer Platinschale bis zur Trockne.

Die weisse Verbindung in Wasser gelöst, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte zahlreiche Krystalle, die von der Mutterlauge getrennt im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Krystalle des Fluorthalliums sind farblos, von starkem Glasglanze, vorwaltend Oktaëder, combinirt mit dem Hexaëder. Das Fluorthallium ist in Wasser leicht löslich; ein Theil desselben löst sich in $1\frac{1}{4}$ Theilen Wasser von 15^0 C., von kochendem Wasser ist viel weniger erforderlich, in Weingeist ist es dagegen schwer löslich. Die wässrige Lösung des Fluorthalliums reagirt alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich; nach dem Erkalten hinterbleibt eine farblose krystallinische Substanz. — Das Fluorthallium wird durch das Sonnenlicht allmählich violett gefärbt; Papier mit Fluorthallium getränkt, dem Sonnenlichte *ausgesetzt*, färbt sich ebenfalls aber nur schwach violett

An der Luft bleibt das Fluorthallium unverändert. Zur Fluorbestimmung wurde das Fluorthallium in wässriger Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt, die Thalliumbestimmung in ammoniakalischer Lösung mit Jodkalium ausgeführt, und das gefällte Jodthallium mit Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen.

Die Fluorbestimmung gab 8,56 p.C., berechnet 8,53, Fl 19
Die Thalliumbestimmung 91,42 „ „ 91,47, Tl 204
Gefunden 99,98 p.C., berechn. 100,00, TlFl 223

Das Fluorthallium vereinigt sich mit dem Fluorwasserstoff. Versetzt man Fluorthallium mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle des Fluorwasserstoff-Fluorthalliums. Sie bestehen aus Combinationen des Oktaëders mit dem Hexaëder, sind stark glänzend, luftbeständig. Das Fluorwasserstoff-Fluorthallium löst sich im gleichen Gewicht Wasser und reagirt sauer. Bei 100° C. ist die Verbindung unveränderlich, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Fluorwasserstoff und Fluorthallium.

Die Thalliumbestimmung gab 83,92 p.C. Thallium, die Rechnung verlangt 83,95 p.C. Die Verbindung besteht also aus HFl.TlFl.

LX.

Wirkung des Lichts auf Silberjodid.

Herr Dr. W. Reissig sprach in der Sitzung der Wiener Akademie am 30. Novbr. „über das Verhalten des Silberjodids, wenn es entweder für sich allein oder in Contact mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder mit einer solchen von Ferrocyankalium der Belichtung ausgesetzt wird."

Die wichtigeren Ergebnisse der über diesen Gegenstand angestellten Untersuchung bestehen in Folgendem:

1) Die Darstellung eines absolut reinen Silberjodids erreicht man durch Lösen der Spuren von Chlor oder Brom enthaltenden, aus Jodkalium gefällten Verbindung in überschüssiger concentrirter, jodsäurefreier Jodkaliumlösung,

Fällen dieser Lösung durch vieles Wasser und reichliches Auswaschen.

2) Reines Silberjodid wird im Lichte chemisch nicht verändert; eine molekulare Veränderung erleidet jedoch die in höchst feiner Vertheilung befindliche Verbindung, wenn sie (in einer Collodionschichte befindlich) einer längeren Belichtung ausgesetzt wird. Thermische Einflüsse sind hierbei die vorwiegenden.

3) Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigt das Jodsilber, welches durch directes Zusammenbringen von metallischem Silber und Jod hervorgebracht wird, wenn ersteres in höchst feiner Vertheilung in einer Collodionschichte auf einer Glasplatte sich befindet.

Ist das in einer solchen Schichte vorhandene metallische Silber nicht vollständig in Jodsilber verwandelt — also neben AgJ noch metallisches Silber vorhanden — so erscheint bei länger dauernder Belichtung einer solchen Platte unter einem Negative ohne weiteres ein sichtbares Bild; bei kürzerer lässt sich der dem Auge nicht wahrnehmbare Lichteindruck, gerade wie bei dem Daguerreotypprocesse, durch Quecksilberdämpfe deutlich machen, etc.

Die Entstehung dieser Bilder dürfte darnach zu erklären sein, dass Jodsilber (AgJ) mit metallischem Ag bei der Belichtung in Berührung Jod ausscheidet, das von dem Silber aufgenommen wird, während sich Ag_2J bildet.

Eine mit (in Collodion enthaltenem) metallischem Silber bedeckte Glasplatte, deren Silber durch eine reichlich angewendete, concentrirte Auflösung von Jod in Jodkalium vollständig in Silberjodid verwandelt ist, zeigt bei längerer Belichtung aus molekularen Veränderungen entstehende Lichteindrücke. Eine Jodausscheidung konnte nur in einem Falle nachgewiesen werden, als nämlich das Collodion mit Ricinusöl versetzt war.

4) Wird absolut reines salpetersaures Silber in wässriger Lösung dem Lichte ausgesetzt, so zeigt es durchaus *keine* chemische Veränderung, weder in verdünnten noch concentrirten Lösungen, wie diess von einigen Autoren behauptet wird.

5) Wird eine mit Jodsilber imprägnirte Collodionplatte

unter einer nicht zu schwachen Silberlösung (5—10 p.C. enthaltend) feucht erhalten und mit Hülfe eines Objectivs dem Lichte lange genug exponirt, so erscheint ein deutliches, sichtbares Bild, wie ich zuerst beobachtet habe.

6) Belichtet man reines (s. o.) Silberjodid unter verdünnten Lösungen von AgO,NO_5 (circa 8—12 p.C. haltend) dauernd, so wird Jod ausgeschieden, welches aus der Silberlösung gelbes Jodsilber fällt, während Salpetersäure und Sauerstoff frei werden. Jodsäure entsteht bei diesem Vorgange nicht. Das vom Lichte getroffene Jodsilber wird in eine niedere Verbindungsstufe des Jods mit dem Silber — in Ag_2J wahrscheinlich — umgewandelt. Freies metallisches Silber konnte darin nicht nachgewiesen werden. Sie stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der Verbindung überein, die man — wie Dr. Vogel schon gezeigt — erhält, wenn man auf Silberchlorür Jodkalium einwirken lässt.

7) Bei kurzer Belichtung von AgJ unter den gegebenen Verhältnissen ist eine chemische Zersetzung nicht nachweisbar, obwohl höchst wahrscheinlich.

8) Unter einer ganz gesättigten Lösung von AgO,NO_5 scheidet AgJ bei der Belichtung einen röthlichen, dem Jod höchst ähnlichen Körper aus, welcher dasselbe in einer dünnen Schicht überzieht. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich ein Superjodid des Silbers.

Mit Wasser oder wässrigen Lösungen zusammengebracht, scheidet er sofort Jod aus, das aus der anhängenden, kaum zu entfernenden salpetersauren Silberlösung sofort gelbes Jodid unter Freiwerden von Salpetersäure fällt. Direct den Sonnenstrahlen unter der AgO,NO_5lösung ausgesetzt, zersetzt er diese Lösung unter Bildung von gelbem AgJ, Salpetersäure und Sauerstoff; in diffusem Lichte erfolgt keine Veränderung.

9) Wird reines AgJ unter einer Lösung von Ferrocyankalium belichtet, so erfolgt eine fast momentane Ausscheidung von Jod, indem sich einestheils Silberjodür, anderntheils Jodkalium und Ferridcyankalium bilden.

10) Die Einwirkung des Lichtes auf eine Collodion-Jodsilberplatte, die mit Ferrocyankaliumlösung bedeckt ist, manifestirt sich durch ein, je nach der Stärke der Belich-

tung langsamer oder schneller hervortretendes, sichtbares Bild und erlaubt daher für praktische Zwecke der Photographie ein vergleichsweises Maass der Lichtintensität. – Ebenso lassen nach sehr andauernder Belichtung einer wie beschrieben dargestellten Platte sich Negative herstellen, wenn man das Ferrocyankalium von der Platte entfernt und diese mit einer mit Silberlösung versetzten Eisenvitriollösung oder mit einer mit Silber versetzten Pyrogallussäurelösung übergiesst.

LXI.

Ueber die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die verschiedenen Analysen, welche seit Jahren in meinem Laboratorium zu Ermittelung des Stickstoffgehaltes im Guano ausgeführt wurden, ergaben Resultate, welche in keinem Verhältnisse standen zu der Procentmenge der Harnsäure, wie solche nach Angabe verschiedener Chemiker im Guano auftreten soll. Wenn schon oxalsaures Ammoniak und in geringer Menge andere Ammoniaksalze nie fehlende Bestandtheile des Guanos sind, so kommt erstere Verbindung nach meinen Erfahrungen doch nur in einem Guano in erheblicher Menge vor, wenn derselbe durch Feuchtigkeit gelitten und dadurch in einem gewissen Stadium der Zersetzung begriffen ist, wie ich solche Guanosorten mit starkem Gehalt von oxalsaurem Ammoniak selbst mehrmals untersucht habe; allein laugt man auch den Guano mit warmem Wasser aus zur Entfernung der löslichen Salze, so entspricht der Stickstoffgehalt des wieder getrockneten Rückstandes in keinem Falle der Procentmenge der in demselben vorkommenden Harnsäure. Nach eigenen Versuchen konnte ich aus den besseren Guanosorten nach mehrmaligem Auskochen mit verdünnter Kalilauge und Wasser nach Fällung mit Salzsäure etc. im Mittel nicht mehr als 2,5 p.C.

rohe Harnsäure gewinnen, eine Menge, die der erhaltenen Ausbeute nach Bensch sehr nahe kommt. Da der Stickstoffgehalt nun stets viel höher gefunden wurde, als der berechneten Menge von 2,5 p.C. Harnsäure entspricht, so war zu vermuthen:

1) dass in dem Guano ausser Harnsäure noch andere stickstoffhaltige Körper vorhanden sein müssen, oder

2) dass die bis jetzt üblichen und bekannt gewordenen Methoden zur Gewinnung der Harnsäure aus dem Guano durch Auskochen desselben mit verdünnter Lauge nach Bensch und v. Bibra (Ann. der Pharm. **58**, 266 und **53**, 111) insofern unzureichend sind, als durch sie wohl die freie und die an Alkalien gebundene Harnsäure des Guanos in die wässrige Lösung übergeht, nicht aber die Säure, welche mit alkalischen Erden vereinigt ist, zu denen sie eine viel grössere Affinität besitzt, als zu den Alkalien. Um die Frage 2 zuerst zur Prüfung zu bringen, wurde das von Wetzlar und Fritzsche angegebene Verhalten der Harnsäure: sich in englischer Schwefelsäure ohne Zersetzung (selbst bei der Temperatur des Wasserbades) zu Schwefelsäure-Harnsäure zu lösen und beim Vermischen mit Wasser wieder unverändert als Harnsäure gefällt zu werden, in diesem Falle mit Nutzen in Anwendung gebracht. Auf diese Weise konnten aus den besseren Guanosorten des Handels 14, 16 ja bis 20 p.C. bei 100° getrocknete rohe (gelblich gefärbte) Harnsäure gewonnen werden, ein Resultat, welches den guten Peru-Guano zu einer schätzbaren Quelle der Gewinnung grosser Mengen von Harnsäure macht und seine Verarbeitung auf genannte Säure lohnender erscheinen lässt als dieses bis jetzt bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 2—3 p.C. der Fall gewesen. Um nun die Harnsäure aus grösseren Quantitäten Guano darzustellen, verfährt man nach erlangten Erfahrungen am besten auf folgende Art:

1 Gewichtstheil englischer Schwefelsäure erhitzt man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtstheil bei 100° C. getrockneten und geriebenen Guanos unter Umrühren mit einem Glasstabe in die Säure ein. Bei grösseren in Arbeit genommenen

Mengen Guanos ist dieses successive Eintragen desselben in die Schwefelsäure um so mehr im Auge zu behalten, als die Mischung beider unter starkem Aufschäumen vor sich geht, und eine reiche Menge von Kohlensäure und salzsaurem Gase sich dabei entbindet, wodurch die ganze Masse sich hebt und leicht ein Uebersteigen der Mischung erfolgen kann, wenn die Schale im Vergleich zu ihrem Inhalte nicht sehr geräumig ist. Man lässt die zur Ruhe gekommene breiige Masse von Schwefelsäure und Guano so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, als dieselbe noch stark nach Salzsäure riecht. Wegen des Auftretens der sehr lästigen salzsauren Dämpfe (besonders bei grösseren Mengen der Mischung) ist es rathsam, die ganze Operation an einem Orte auszuführen, an welchem für Abzug derselben gesorgt ist. Riecht die auf dem Wasserbade befindliche Mischung nur noch schwach nach Salzsäure und zeigt sie eine gleichmässige Beschaffenheit, so verdünnt man sie mit der 12 bis 15 fachen Menge destillirten Wassers und lässt in einem geräumigen Gefässe den reichen gelben durch den Zusatz des Wassers entstandenen Niederschlag sich absetzen, decantirt die über der Fällung stehende Flüssigkeit, rührt den Bodensatz mit neuen Mengen von reinem Wasser auf, bringt ihn auf ein Filter von leicht filtrirendem guten Papier, auf dem er so lange mit kaltem Wasser zu waschen ist, bis der grösste Theil der Schwefelsäure aus diesem entfernt ist. Darauf wird der ausgewaschene Satz in kleinen Portionen in einer Schale mit verdünnter Lauge ausgekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach übersäuert, durch welchen Zusatz sich die Harnsäure aus dem alkalischen Filtrate in gelblichen Wolken abscheidet, welche sich jedoch in Bälde verdichten, indem die so ausgefällte Harnsäure krystallinische Structur annimmt. Ist dieser Punkt eingetreten und die Lösung erkaltet, so sammelt man die so gewonnene Säure auf einem Filter, wäscht sie gut ab und trocknet sie. Will man das Präparat von dem ihm anhängenden gelben Farbstoffe befreien, so hat man dasselbe nur mit seinem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure im Wasserbade abermals einige Zeit zu erhitzen und die angegebenen Operationen in gleichem Gange zu wieder-

holen. Bei dieser zweiten Lösung der Harnsäure in ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure auf dem Wasserbade kam es vor, dass die ganze heisse Mischung zu einer krystallinischen Masse von Schwefelsäure-Harnsäure erstarrte. Die rohe Säure zeigte unter dem Mikroskope gleiche Gestalten, verbrannte ohne allen Rückstand und enthielt nur Spuren von Guanin, die durch Ausziehen der rohen Masse mit kochender Salzsäure in dem sauren Filtrate sich zu erkennen gaben.

Bei der Reinigung der so gewonnenen rohen Harnsäure durch nochmaliges Auflösen in Schwefelsäure ist zu beachten, dass man zu der Mischung beider nach und nach nur soviel Wasser setzt, als gerade zur Fällung der gelösten Harnsäure erforderlich ist, denn grössere Mengen hinzugesetzten Wassers ertheilen der ausgeschiedenen Säure immer wieder eine gelbliche Farbe, indem das Pigment in einer concentrirten Schwefelsäure löslicher zu sein scheint, als in einer mehr verdünnten. Auch die bekannten Reinigungsmethoden für die rohe Säure von Wöhler und Heintz ergaben in vorliegendem Falle erwünschte Resultate; die Methode von Heintz lässt sich mit gutem Erfolge schon bei der ersten Fällung der Harnsäure aus dem alkalischen Filtrate in Anwendung bringen.

LXII.

Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und über die Nachweisung des Traubenzuckers.

Von

C. D. Braun.

Wöhler*) hat bereits vor vielen Jahren nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei Gegenwart eines Erdalkalis auf Pikrinsäure diese in

*) Berzelius' Jahresbericht 1830. 9, 245.

eine neue Säure umgewandelt wird, welche Berzelius Hämatin-Salpetersäure nannte. Gerhardt bemerkte in seinem Traité de chimie organique B. 3, pag. 46: *„l'acide nitrohématique de* M. Woehler *est probablement de l'acide picramique impur"*. Die Identität dieser Säure mit der Pikraminsäure wurde in der That auch einige Jahre später von E. Pugh*) und A. Girard**) dargethan. In gleicher Weise wie schwefelsaures Eisenoxydul (Wöhler), Eisenchlorür, Zinnchlorür oder Zink (Pugh), Schwefelwasserstoff in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung (Girard***), C. Leat) die Pikrinsäure in Pikraminsäure reduciren, vollbringen diess auch einige andere Körper, wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugte. Erhitzt man z. B. eine Lösung von Pikrinsäure mit Ferrocyankaliumlösung, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs von niederfallendem pikrinsauren Kali, klärt sich aber wieder rasch auf, sobald man etwas Ammoniakflüssigkeit einfliessen lässt. Bei weiterem Kochen entsteht dann eine tief rothgefärbte Flüssigkeit, herrührend von gebildeter Pikraminsäure. Stellt man in gleicher Weise den Versuch mit Ferridcyankaliumlösung an, so findet, wie vorauszusehen ist, keine Reduction statt, die gelb gefärbte Füssigkeit ändert kaum ihre Farbe. Es würde diess Verhalten des Ferrocyankaliums zu Pikrinsäure ein Mittel abgeben können, um in gewissen Fällen Ferrocyan- von Ferridcyanwasserstoffsäure zu unterscheiden, sofern man eben die gewöhnlichen Reagentien nicht anwenden könnte. — In noch viel höherem Grade wie Ferrocyankalium wirkt eine alkalische Traubenzuckerlösung auf Pikrinsäure ein und erzeugt selbst bei mässig concentrirten Lösungen eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit. Erwärmt man Traubenzuckerlösung mit Kali- oder Natronlauge, mit Baryt- oder Kalkwasser, oder endlich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so erhält man (in nicht sehr concentrirten Lösungen) eine citronengelb gefärbte Flüssigkeit, die

*) Dies. Journ. **65**, 362.
) Compt. rend. **42, 59.
***) Compt. rend. **36**, 421 u. **42**, 59.
† Sill. Americ. Journ. **31**, 188 u. **32**, 211.

ihre Farbe beim Eintropfen von Pikrinsäurelösung und bei erneuertem Erhitzen bis zum Kochen in tief blutroth verwandelt. Von den genannten basischen Agentien wirkt Natron- oder Kalilauge am kräftigsten, mittelst Ammoniak konnte ich die Reduction der Pikrinsäure durch Traubenzucker nicht vermitteln.

Pugh*) fand, dass bei Einwirkung von Eisenoxydul u. s. w. (s. oben) auf Pikrinsäure die Bildung der Pikraminsäure nach folgender Gleichung stattfindet:

$$C_6H_2X_2NO_2.O + 6Fe_2O + H_2O = C_6H_5X_2N.O + 3Fe_4O_3.$$ **)

Vergleicht man hiermit die Einwirkung von Ferrocyankalium bei Gegenwart von Ammoniak, so wird der dabei stattfindende Process durch folgende Formel ausdrückbar sein:

$$C_6H_2X_2NO_2.O + 6K_4Fe_2Cy_6 + 3H_2O = C_6H_4KX_2N.O + 6K_3Fe_2Cy_6 + 4KHO.$$

Ob sich hierauf eine brauchbare Methode zur Darstellung der Säure oder wohl auch des Ferridcyankaliums gründen lässt, werden meine weiteren Versuche ergeben. Wie die Metamorphose der Pikrinsänre in Pikraminsäure durch Traubenzuckerlösung erfolgt, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit als nach folgender Betrachtung stattfindend annehmen. Reichard***) fand, dass bei der Einwirkung alkalischer Kupferlösung auf Traubenzucker, Gummi und Gummisäure nebst Wasser gebildet werden und dieselben Producte vermuthe ich bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf Traubenzucker; eingehendere Experimentaluntersuchungen die ich darüber anzustellen gedenke, werden den Process indessen mehr aufhellen. Nach der Trommer-Fehling-Bareswil'schen Methode der Zuckerbestimmung reducirt wie bekannt: $2C_{12}H_{24}O_{12}$ 20Mol. Cu_2O, nimmt dabei $5O_2$ auf und verwandelt sich in die oben erwähnten Körper. Bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf Glucose in alkalischer Lösung müssen somit 10Mol. $(C_6H_3X_2NO_2.O)10O_2$ abgeben und unter Mitwirkung von 10 Mol. Wasser, 10 Mol.

*) a. a. O.

**) $X = NO_2$.

***) Ann. d. *Chem.* u. *Pharm.* **127**, 297.

Pikraminsäure, dann Gummi und Gummisäure nach folgenden Gleichungen entstehen:

$$10(C_6H_3X_2NO_2.O)+10H_2-10(C_6H_5X_2N.O)=10O_2,$$

$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{4(C_{12}H_{24}O_{12})}+10O_2=\underset{\text{Gummi.}}{2C_{12}H_{26}O_{12}}+\underset{\text{Gummisäure.}}{8C_3H_5O_5}+2H_2O,$$

$$C_{12}H_{24}O_{12}+5O_2=4C_3H_5O_5+2H_2O.$$

Im Ganzen würden demnach 5 Mol. Traubenzucker in 2 Mol. Gummi und 12 Mol. Gummisäure verwandelt werden.

Für den praktischen Chemiker ergiebt sich aus dem Verhalten des Traubenzuckers zu Pikrinsäure eine recht brauchbare Reaction zur Nachweisung der Glucose. Die Pikrinsäurelösung bereitet man hierbei am besten von der Concentration, wie ich dieselbe zur Nachweisung von Blausäure benutze, so dass auf 1 Th. Säure 250 Th. Wasser kommen. Man verfährt bei der Prüfung zweckmässig in der Weise, dass man in die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung, nachdem sie auf etwa 90° C. erhitzt worden ist, ein Paar Tropfen der Pikrinsäure giebt und dann zum Kochen erhitzt. War die Traubenzuckerlösung nur einigermaassen concentrirt, so erhält man jetzt eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, während die Farbe in verdünnten Traubenzuckerlösungen tief roth erscheint. Da Rohrzucker dieses Verhalten durchaus nicht zeigt, so dürfte sich für den Praktiker hiervon ein einfaches Mittel ableiten, um Traubenzucker in Rübenzucker u. dergl. zu erkennen. Für den praktischen Arzt wird die neue Reaction ebenfalls von Interesse sein, um in gegebenen Fällen zu entscheiden, ob ein fraglicher Harn diabetisch sei oder nicht Ich hatte verschiedene Male Gelegenheit, den Harn von an Diabetes mellitus Leidenden zu prüfen und erhielt unter Anwendung obiger Reaction eine sehr stark roth gefärbte Flüssigkeit. Wie Traubenzucker zeigt auch Fruchtzucker und Milchzucker die schöne Reaction, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

Laboratorium zu Wiesbaden, im October 1865.

LXIII.

Verhalten des Broms gegen Benzoëäther und Nitrobenzoëäther.

Die eigenthümliche Zersetzung des essigsauren Aethyls mit Brom, wobei Monobromessigsäure und Bromäthyl sich bilden veranlasste Dr. A. Naumann (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 199) dieselbe Reaction auch am benzoësauren und nitrobenzoësauren Aethyloxyd zu versuchen.

Die Experimente lehrten jedoch, dass die Einwirkung des Broms hier ganz andere Producte liefert, während sie für die beiden der Prüfung unterworfenen Aetherarten gleich ist. Im Wesentlichen nämlich bildete sich aus einem Aequivalent des Aethers und 2 Aeq. Brom die wasserhaltige Säure und Aethylenbromid nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + Br_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_4Br_2.$$

Die Versuche müssen innerhalb einer gewissen Temperatur (höchstens 270°, mindestens 170°) in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen werden und liefern nach vollendeter Operation einen erstarrten Röhreninhalt, der die strahlig krystallisirte Säure, durchtränkt mit einem gelblichen Oel, ausserdem Bromwasserstoff und noch ein Nebenproduct (s. unten) enthält.

Bei der Zersetzung des Benzoëäthers erhielt der Verf. $\frac{2}{3}$ der theoretisch zu erzielenden Säure wieder und diese war nach ihrem Schmelzpunkt und den Eigenschaften ihres Kali- und Silbersalzes reine Benzoësäure. Auch das hierbei gebildete Aethylenbromid wurde analysirt und enthielt wie zu erwarten 84,8 (statt 85,11) p.C. Brom.

Aus dem Nitrobenzoëäther erhielt der Verf. eine krystallisirte Säure von dem Schmelzpunkt 141—142°, deren Kali-, Silber- und Kalksalz die Identität derselben mit der Nitrobenzoësäure bestätigten. Zwar hat Mulder den Schmelzpunkt derselben zu 127° angegeben, dieser ist aber der einer durch etwas Benzoësäure verunreinigten Säure. Denn wenn der Nitrobenzoëäther durch Kali zerlegt und aus dem

Kalisalz die Säure abgeschieden wird, so hat sie den Schmelzpunkt 141—142°. Man muss aber bei der Bestimmung starkes oder andauerndes Erhitzen vermeiden, denn die bis 195° erhitzte Säure fängt schon bei 136° an zu schmelzen.

Bei der Einwirkung des Broms auf Nitrobenzoëäther beobachtete der Verf. einen in Aether, kaltem Weingeist und Wasser unlöslichen grauen oder gelblichweissen Körper, der bei 150° schmolz, glasähnlich erstarrte, bromfrei war, mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung gab und sich demnach wie eine schwache Säure verhielt.

LXIV.

Ueber das einfach gechlorte Chlorbenzol.

Das von Limpricht aus Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid dargestellte Product (s. Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 55) $C_{14}H_5Cl_3$, ist identisch mit dem, welches auch Cahours durch Einwirkung des Chlors auf Chlorbenzol erhielt.

Der Verf. nennt es einfach gechlortes Chlorbenzol [zur Vermeidung von Irrthümern sollte es wohl einfach gechlortes Benzylenbichlorid genannt werden] und theilt über seine Eigenschaften Nachstehendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **135**, 80).

Dass diese Verbindung mit dem Trichlortoluol nur isomer sei, hat Naquet bewiesen, der Verf. wird auch darüber noch nachträglich Mittheilungen machen.

Das gechlorte Chlorbenzol hat den Siedepunkt 215 bis 218° (nicht 235—238° wie Cahours angiebt). Es wird nicht zersetzt durch Natrium, aber durch Zinknatrium in eine braune harzige Masse. Es wird nicht angegriffen durch trocknes Ammoniakgas oder dessen Lösung in wasserfreiem Aether, aber wässriges Ammoniak verwandelt es bei 140° in Benzonitril, Benzamid, benzoësaures Ammoniak und Salmiak, die letzteren drei sind secundäre Zersetzungsproducte des Benzonitrils. $C_{14}H_5Cl_3 + NH_3 = C_{14}H_5N + 3HCl$.

Auf Anilin wirkt es sehr heftig ein und liefert eine

rothgelbe harzige Masse, aus der kalter Alkohol salzsaures Anilin auszieht und eine Verbindung hinterlässt, die aus $C_{38}H_{16}N_2$,HCl besteht, in heissem absoluten Alkohol sich löst und daraus in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt. Diese sind wasserfrei, schmelzen nicht bei 260°, lösen sich nicht in Aether und geben mit Platinchlorid keine Fällung. Die in dem Salz enthaltene Verbindung, $C_{38}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, wird durch Natronlauge krystallinisch abgeschieden und aus heissem Weingeist in kleinen, bei 142° schmelzenden, in Aether leicht löslichen Prismen erhalten. — Ihr Sulfat bildet einen schwer krystallisirenden Syrup, ihr Nitrat kleine schwerlösliche Krystalle.

Das gechlorte Chlorbenzol in alkoholischer Lösung zersetzt sich mit feuchtem Silberoxyd in Chlorsilber, Benzoëäther, benzoësaures Silber, primär augenscheinlich so:

$$C_{14}H_5Cl_3 + 3\dot{A}g\dot{H} = 3AgCl + C_{14}H_6O_4 + 2\dot{H}.$$

Trocknes Silberoxyd zersetzt sich damit in Chlorsilber und Benzoësäureanhydrid, welches jedoch schwer von einem Rückhalt an Chlor zu befreien ist.

Mit absolutem Alkohol zerlegt es sich bei 140° in Benzoësäure, Chloräthyl und Wasser.

Mit Natriumalkoholat verwandelt es sich in Chlornatrium und eine Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$, welche wasserhell ist, angenehm wie Benzoëäther riecht und bei 220—225° destillirt.

Cyansilber mit wasserfreiem Aether übergossen wird durch das gechlorte Chlorbenzol nur sehr unbedeutend angegriffen. Salpetersaures Silber liefert auf dieselbe Weise nur ein wenig Benzoësäure; ebenso schwefelsaures Silber, jedoch etwas mehr.

Essigsaures Silber zersetzt sich, wenn es im Ueberschuss angewendet wird, mit dem gechlorten Chlorbenzol in Chlorsilber und eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft in kleine Krystalle überging. Diese lösten sich in heissem Aether und schieden sich wieder in weissen Nadeln ab; schmolzen bei etwa 70° und hatten die

Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$. Sie zerlegten sich beim Umkrystallisiren mit der Tendenz in wasserfreie Benzoësäure überzugehen.

Destillirte man die Flüssigkeit, ehe sie Krystalle absetzte, so liess sich bei 130—140° wasserfreie Essigsäure und bei 310° wasserfreie Benzoësäure abscheiden.

Bernsteinsaures Silber zersetzt sich mit gechlortem Chlorbenzol in ein Gemenge von Anhydriden der Benzoësäure und Bernsteinsäure.

LXV.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Säuren.

Man hat neuerdings bekanntlich bei Aufstellung rationeller Formeln für die organischen Säuren eine zweifache Function des extraradicalen Wasserstoffs in ihnen angenommen, sofern derselbe nämlich bei Sättigung mit Basen nicht vollständig durch das Radical der Base vertreten wird. Derjenige Antheil Wasserstoff, der durch Metalle ersetzt wird, ist der basische, derjenige, der neben dem Radical nach der Sättigung noch vorhanden ist, der alkoholische genannt worden.

Diejenigen Säuren, welche nur basischen Wasserstoff besitzen, liefern mit Phosphorchlorid (PCl_5) bekanntlich Chloride ihrer Radicale, welche durch Wasser sofort wieder in die Säure übergehen, die anderen aber, die ausserdem alkoholischen Wasserstoff enthalten, liefern Chloride nach keinem bestimmten Gesetz. Dr. Wichelhaus hat Versuche in dieser Beziehung angestellt, aber mit eben so wenig Glück rücksichtlich der Gewinnung allgemeiner Gesichtspunkte, als seine Vorgänger (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 248).

Der Verf. hat die *Schleimsäure*, *Zuckersäure* und *Glycerinsäure* in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen und dabei folgende Ergebnisse gewonnen.

Schleimsäure. Die von Liès-Bodart und Bode aus der Schleimsäure dargestellte Chlormuconsäure steht zu der Schleimsäure in demselben Verhältniss wie die Chlormaleïnsäure zur Weinsäure. Die Entstehung beider gechlorten Säuren geschieht durch Zersetzung ihrer entsprechenden Chloride durch Wasser, und die Bildung dieser Chloride ist nicht wohl anders denkbar als durch Ersatz der neben dem Radical vorhandenen Wasserreste $n.HO_2$ durch Chlor und nachherigen Austritt von Chlorwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4PCl_5 = \underset{\text{Tartrylchlorid.}}{C_8H_2O_4.Cl_4} + 4PO_2Cl_3 + 4HCl.$$

Weinsäure.

$$C_8H_2O_4.Cl_4 - HCl = \underset{\text{Chlormaleinsäurechlorid.}}{C_8HClO_2.Cl_2}.$$

$$\left.\begin{matrix}H_4\\C_{12}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{12} + 6PCl_5 = \underset{\text{Mucylchlorid.}}{C_{12}H_4O_4.Cl_6} + 6PO_2Cl_3 + 6HCl.$$

Schleimsäure.

$$C_{12}H_4O_4.Cl_6 - 2HCl = \underset{\text{Chlormuconsäurechlorid.}}{C_{12}H_2Cl_2O_4.Cl_2}.$$

Dass in der That die Bildung des entsprechenden Chlorids der Chlormuconsäure vorangeht, hat der Verf. durch Isolirung desselben dargethan. Er behandelte vorsichtig Schleimsäure mit 6 Aeq. PCl_5, destillirte das Phosphoroxychlorid ab und löste den erstarrten Rückstand in trocknem Schwefelkohlenstoff. Beim starken Abkühlen unter Verhütung jeglichen Zutritts von Wasserdampf erhielt er grosse schöne Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_2O_4Cl_4$. Diese zersetzten sich mit Wasser sofort in Chlormuconsäure, mit Alkohol in den Aether derselben $\left.\begin{matrix}C_{12}H_2Cl_2O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, der in weissen Krystallen anschiesst, und mit kohlensaurem Ammoniak in ein weisses unlösliches Pulver, wahrscheinlich das Amid der Säure.

Zuckersäure, für deren Isomerie mit der Schleimsäure noch keine annehmbare Erklärung vorliegt, lieferte mit Phosphorchlorid gleich so tiefe Zersetzungsproducte, dass keines davon untersucht werden konnte.

Glycerinsäure musste erst mit Phosphoroxychlorid vermischt werden, *ehe sie* für gleichmässige Mischung mit dem

Phosphorchlorid empfänglich wurde. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde der Rückstand in Alkohol gegossen, die Lösung destillirt, bis sie mit Wasser ölige Tropfen abschied und dann aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser der Aether der gebildeten Säure abgeschieden und über Chlorcalcium getrocknet. Er hatte stechenden Geruch, Siedepunkt 150 — 151° und gab mit Barytwasser zerlegt chlorpropionsauren Baryt, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClO_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$.

Diess ist ein unerwartetes Resultat, denn wenn man eine völlige Ersetzung der neben dem Radical $C_6H_2O_2$ in der Glycerinsäure vorhandenen Wasserreste H_2O_2 durch Chlor annehmen wollte, so entstünde das Chlorid $C_6H_2O_2.Cl_2$ und dieses hätte durch Wasser zersetzt unter Austritt von Chlorwasserstoff Bichlorpropionsäure geben sollen:

$$C_6H_3O_2Cl_3 + 2\dot{H} - HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es hat also bei der Bildung der Monochlorpropionsäure wieder eine Rückwärtsersetzung von Chlor durch Wasserstoff stattgefunden, wofür bis jetzt kein analoges Beispiel bekannt ist.

Die nach dem Vorhergehenden aus dem Barytsalz gewonnene Säure hat den Schmelzpunkt 65°, ist ausnehmend flüchtig und bedarf noch einer besonderen Untersuchung, ob sie mit der aus Milchsäure dargestellten Chlorpropionsäure identisch sei. Mit Silberoxyd gekocht giebt sie ein in Nadeln krystallisirendes Silbersalz von der Formel $C_6H_3AgO_8$. Hierbei findet also nicht allein Ersatz von Cl durch HO_2 statt, sondern ausserdem Oxydation durch den Sauerstoff des Silberoxyds. Die so entstandene neue Säure $C_6H_4O_8$ ist flüssig.

LXVI.

Ueber die acetopyrophosphorige Säure und die Acetopyrophosphorsäure.

Wenn man die neutralen Salze sowie die neutralen Aether der phosphorigen Säure betrachtet, so ergeben sich

bedeutende Verschiedenheiten zwischen diesen beiden Klassen von Körpern. Während in den neutralen Salzen die Metalle nur 2 At. H der phosphorigen Säure ersetzen, finden wir in den neutralen Aethern durch die Alkoholradicale 3 At. H ersetzt. Mehrere organische Säuren zeigen ähnliche Erscheinungen. Das Studium der Milchsäure und anderer analoger Säuren hat bekanntlich zur Kenntniss des sogenannten alkoholischen Wasserstoffs geführt, der durch Metalle nicht, wohl aber durch Alkoholradicale oder Säuren ersetzt werden kann.

In der Absicht, die Säure $P(C_2H_3O)H_2O_3$ zu erhalten, welche existiren muss, wenn die phosphorige Säure alkoholischen Wasserstoff enthält, untersuchte N. Menschutkin (Compt. rend. t. **59**, p. 295 und t. **60**, p. 532) in Würtz' Laboratorium die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure.

Man erhitzt 1 Aeq. phosphoriger Säure und 1 Aeq. Chloracetyl in verschlossener Röhre während 50—55 Stunden auf 120° und öffnet während der Operation die Röhre 2 bis 3 Mal, wobei sich jedes Mal sehr viel Chlorwasserstoff entwickelt. Nach beendigter Reaction ist alles Chloracetyl verschwunden und in der Röhre befindet sich eine weisse krystallinische Masse. Man trocknet dieselbe in einem Strom von trockner Kohlensäure, wobei aller Chlorwasserstoff entweicht und Essigsäure überdestillirt.

Die Analysen des erhaltenen Products zeigten keine constante Zusammensetzung. Man sättigte deshalb die stark saure Auflösung des Products in Wasser fast vollständig mit Kali und dampfte zur Krystallisation ab. Eine zweite Krystallisation lieferte schöne schiefe rhombische Prismen, welche das Salz einer neuen Säure sind, die der Verf. *acetopyrophosphorige Säure* nennt.

Sie wird durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, indem man die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft und dann über Schwefelsäure stellt. Die Flüssigkeit erstarrt krystallinisch ganz ähnlich der phosphorigen Säure, nur ist sie weniger zerfliesslich als diese.

Die Analyse führte zur Formel $P_2(C_2H_3O)H_3O_5+2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

	Gefunden.	Berechnet.
C_2	11,90	12,76
H_6	3,60	3,18
P_2	33,45	32,97
O_6	—	51,09
		100,00
$2H_2O$	16,10	16,07

Die Säure ist dreiatomig, aber zweibasisch. Das Bleisalz enthält 3Pb und ist überbasisch wie viele Bleisalze mit polyatomigen organischen Säuren. Die Säure schmilzt nicht, zersetzt sich aber bei genügend hoher Temperatur unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff.

Kalisalz, $P_2(C_2H_3O)HK_2O_5+2\frac{1}{2}H_2O$. Die Krystalle verlieren bei 110° $1\frac{1}{2}H_2O$, bei 120° alles Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
K	27,55	27,65
$1\frac{1}{2}H_2O$	10,57	9,5

Die Formel $P_2(C_2H_3O)HK_2O_5$ verlangt 29,54 K, gefunden 28,81.

$2\frac{1}{2}H_2O$ berechnet 15,96; gefunden 16,31.

Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser, effloresciren stark und sind sehr leicht zerreiblich. Mit überschüssiger Kalilauge gekocht liefern sie essigsaures und phosphorigsaures Kali.

Barytsalz, $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_5$, durch Fällen aus dem Kalisalz dargestellt; der Niederschlag wird mit der Zeit krystallinisch. Gefunden Ba 42,4; berechnet 43,00.

Bleisalz, $P_2(C_2H_3O)Pb_3O_5$, weisser Niederschlag. Gefunden Pb 62,66; berechnet 62,19.

Silbersalz, weisser Niederschlag, der sich auf dem Filter fast augenblicklich zersetzt.

Die Bestimmung des Phosphors wurde so ausgeführt, dass man die Substanz mit concentrirter Salpetersäure in verschlossener Röhre erhitzte. Die Oxydation geht sehr langsam vor sich und erfordert gewöhnlich mehr als 30 Stunden.

Die Wirkung des Chloracetyls auf die phosphorige Säure wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$2PH_3O_3+2C_2H_3OCl=P_2(C_2H_3O)H_3O_5+C_2H_4O_2+2HCl.$$

Man kann die neue Säure betrachten als eine pyrophosphorige Säure, in welcher 1 At. H durch 1 At. Acetyl ersetzt ist:

$2\left.\begin{matrix}P\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}P_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$ (pyrophosphorige Säure).

$\left.\begin{matrix}P_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 - H + C_2H_3O = \left.\begin{matrix}P\\(C_2H_3O)H_3\end{matrix}\right\}O_5$ (acetopyrophosphorige Säure).

Die Existenz dieser Säure beweist das Vorhandensein von alkoholischem Wasserstoff in der phosphorigen Säure, und macht die Existenz einer acetophosphorigen Säure, $P(C_2H_3O)H_2O_3$, sowie einer pyrophosphorigen Säure, $P_2H_4O_5$, sehr wahrscheinlich.

Durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln geht die acetopyrophosphorige Säure in *Acetopyrophosphorsäure* über. Mit Salpetersäure tritt die Umwandlung jedoch nicht ein, man erhält eine weisse krystallinische Masse aus der keine zur Analyse geeigneten Producte ausgezogen werden konnten. Dagegen lieferte Wasserstoffsuperoxyd ein gutes Resultat.

Acetopyrophosphorsaurer Baryt, $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_7 + 2H_2O$. Man löst Baryumsuperoxyd in so viel Salzsäure als zur klaren Lösung nöthig ist und giesst diese Lösung zu in Wasser gelöstem acetopyrophosphorigsauren Kali. Es entsteht nicht sogleich, wohl aber nach dem Umrühren oder Schütteln ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei der Analyse auf obige Formel führt. Berechnet 17,46 P und 38,59 Ba; Gefunden 18,23 P und 38,04 Ba.

Das Barytsalz ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in schwachen Säuren. Es diente zur Darstellung des Blei- und Silbersalzes.

Acetopyrophosphorsaures Blei, $P_2(C_2H_3O)Pb_2O_7$. Man löst das Barytsalz in schwacher Salpetersäure, fällt den Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure aus, sättigt genau mit Ammoniak und fällt mit essigsaurem Bei. Das Salz ist weiss, unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwachen Säuren. Gefunden 57,78 Pb; berechnet 58,86.

Acetopyrophosphorsaures Silber, $P_2(C_2H_3O)Ag_2O_7$, ähnlich wie das Bleisalz dargestellt; ist ein weisser, leicht gelb-

lich werdender Niederschlag, löslich ohne Zersetzung in schwachem Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure. Giesst man aber auf das trockne Salz ein Paar Tropfen starkes Ammoniak, so löst es sich, während ein Theil des Silbers als schwarzes Pulver ausgeschieden wird. Gefunden 12,30 P und 59,56 Ag; berechnet 11,46 P und 59,88 Ag.

Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Schmelzen mit Kali oder Natron geht die Acetopyrophosphorsäure sehr leicht in Phosphorsäure über.

Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf acetopyrophosphorige Säure findet nach der Gleichung statt:

$$P_2(C_2H_3O)H_3O_5 + 2H_2O_2 = P_2(C_2H_3O)H_3O_7 + 2H_2O.$$

Es erfolgt also eine einfache Fixation von 2 Aeq. Sauerstoff:

$$(C_2H_3O)H_3\{P_2\}O_5. \qquad (C_2H_3O)H_3\{P_2O_2\}O_5.$$

Acetopyrophosphorige Säure. Acetopyrophosphorsäure.

LXVII.

Ueber Benzophenon. Benzhydrol. Benzpinakon.

Behufs genauerer Untersuchung des von ihm früher mit dem Namen Benzhydrol belegten Körpers hat E. Linnemann (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 1) grössere Quantitäten Benzophenons durch Destillation von 2½ Th. wasserfreien benzoësauren Kalks mit ¼ Th. Aetzkalk dargestellt. Das Destillat bestand hauptsächlich aus Benzol und Benzophenon, enthielt aber noch einige flüchtige Substanzen wie Bittermandelöl etc. Nachdem diese durch Erwärmen bei durchgeleitetem Luftstrom bis 290° entfernt waren, wurde der Retorteninhalt destillirt, und in der Vorlage erstarrte diess so gewonnene Destillat zu einem Krystallbrei, aus welchem ein gelbes Oel abgepresst wurde. Das rückständige Benzophenon erhielt man durch Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen glasglänzenden grossen Prismen des rhombischen Systems (Combinationen von a:b:∞c, ∞a:∞b:c, a:b:c, a:∞b:c, ∞a:b:c, ∞a:b:2c).

Die Ausbeute an Benzophenon aus dem benzoësauren Kalk betrug circa 10 p.C. und die an Benzol 20 p.C.

Gewöhnlich krystallisirt das Benzophenon in langen dünnen Nadeln, aber bei langsamem Erkalten einer gesättigten alkoholischen Lösung oder der geschmolzenen Substanz liefert es bestimmbare Krystalle.

Die Zusammensetzung ergab sich übereinstimmend mit Chancel's Analysen zu $C_{26}H_{10}O_2$, der Schmelzpunkt zu 48 bis 48,5° (Chancel 46°), der Siedepunkt bei 741 Mm. B. zu 295° (Chancel 315°), die Dampfdichte zu 6,22 (berechnet 6,28).

Mit Brom liefert das Benzophenon bei 150° ein gebromtes Substitutionsproduct, welches aus Weingeist in weissen seideglänzenden Nadeln, $C_{52}H_{15}Br_5O_4$, von 125° Schmelzpunkt erhalten wird.

Benzhydrol. Dieses in seinen Eigenschaften einem Alkohol sehr ähnliche Derivat des Benzophenons gewinnt man durch Behandlung des letzteren in verdünntem wässrigen Weingeist mit erneuten Portionen Natriumamalgams. Die resultirende Lösung lässt bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Benzhydrol fallen, welches nach erneuter Digestion mit Natriumamalgam u. s. w. schliesslich aus Weingeist und Benzol umkrystallisirt wird. Ausbeute 60 p.C.

So wie die früheren Analysen des Verf., so gaben auch die jetzigen im Kohlenstoffgehalt des Benzhydrols ziemlich abweichende Zahlen. Aus 8 der am besten übereinstimmenden leitet sich jedoch dieselbe Formel $C_{26}H_{12}O_2$ ab.

Aus Weingeist, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt bildet es seideglänzende Nadeln, die bei 67,5—68° schmelzen und bei 297—298° sieden (748 Mm. B.). Bei der Destillation zersetzt es sich theilweis unter Wasserbildung (s. unten). In Wasser löst es sich sehr schwer (1 Th. in 2000 Th. Wasser von +20°).

Die Aehnlichkeit des Benzhydrols mit den einatomigen Alkoholen besteht in der Bildung eines Aethers unter Austritt von 1 At. Wasser und zusammengesetzter Aetherarten, die Unähnlichkeit darin, dass es durch Oxydationsmittel nicht in ein Aldehyd oder eine Säure umgewandelt wird,

vielmehr geht es durch Chromsäure wieder in Benzophenon zurück.

Mit Salpetersäure liefert es ein aus Weingeist in ledergelben Nadeln krystallisirtes Nitroproduct, $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$, d. h. *Binitrobenzophenon*.

Mit Brom giebt es *Bibrombenzhydrol*, $C_{26}H_{10}Br_2O_2$, welches aus Weingeist in flimmernden weissen Krystallnadeln von 163° Schmelzpunkt erhalten wird und grosse Beständigkeit gegenüber dem Silberoxyd und Kali zeigt, mit Natriumamalgam aber leicht in Benzhydrol zurückgeht.

Der *Aether des Benzhydrols*, $C_{52}H_{22}O_2$, entsteht auffallender Weise sehr leicht durch blosse Destillation des letzteren, indem Wasser sich abscheidet. Er bildet ein krystallinisches Pulver, welches in kaltem Weingeist sehr wenig löslich ist und damit gewaschen wird, aus heissem Alkohol sich federartig ausscheidet und aus Benzol in isolirten Krystallen des klinorhombischen Systems erhalten werden kann (Axenverhältniss: $a : b : c = 0{,}682 : 1 : 0{,}5253$; $o = 86°, 25'$. Combination: $a : b : c$, $a : \infty b : \infty c$, $\infty a : b : \infty c$). Sein Schmelzpunkt ist = 111° und er bleibt lange darunter noch flüssig, sein Siedepunkt 315° unter 745 Mm. B. Er destillirt als zähe Flüssigkeit, die sich in kaltem Weingeist für einen Augenblick löst, dann aber fällt er bald als ein krystallinisches Pulver wieder aus. In Salpetersäure löst sich der Benzhydroläther unter heftiger Gasentwickelung, in concentrirter Schwefelsäure ohne solche; die Veränderungsproducte sind nicht untersucht.

Aethyl-Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix} C_{26}H_{11} \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$, entsteht, wenn eine Lösung des Benzhydrols in absolutem Alkohol, mit $\frac{1}{10}$ Volum englischer Schwefelsäure vermischt, einige Tage stehen bleibt. Wasser fällt dann einen ölartigen Körper, der durch Destillation den gemischten Aether rein liefert. Er hat 1,029 spec. Gew. bei 20° und 183° Siedepunkt unter 736 Mm. B., ist geruchlos, bei −10° nicht fest, löst sich in 20 Raumtheilen Weingeist von 80 p C., in Aether und Benzol in allen Verhältnissen. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt er ein russend brennendes Gas und eine in Wasser schwer lösliche Säure. — Frisch nach seiner Darstellung ist

er farblos und bricht das Licht stark, bald färbt er sich am Licht und ist im reflectirten grün, im durchfallenden schwach gelb. Im Dunkeln verschwindet diese Färbung, um am Sonnenlicht wiederzukehren, aber beim Schütteln oder Erwärmen verschwindet sie wieder, nach mehreren Monaten aber ist er überhaupt unempfindlich gegen das Licht und farblos geworden, besitzt jedoch noch starke Fluorescenz, wenn ein Lichtkegel durchgeschickt wird.

Essigsaurer Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{11}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich beim Kochen von Benzhydrol in Eisessig. Zusatz von Wasser fällt ihn, Waschen mit Kalilauge und Wasser reinigt ihn und nach der Destillation ist reine geruchlose dicke Flüssigkeit von 1,49 spec. Gew. bei 22° und 301—302° Siedepunkt unter 731 Mm. B., bei —15° noch nicht fest, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, durch Kalilösung in Benzhydrol und Essigsäure zerfallend. Gegen Licht zeigt er ganz dasselbe Verhalten wie der Benzhydroläther.

Benzoësaurer Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{11}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, welcher beim Zusammenschmelzen von 3 Th. Benzhydrol mit 2 Th. Benzoësäure unter Aufschäumen sich bildet, wird aus Aether umkrystallisirt und scheidet sich in geraden rhombischen vierseitigen Prismen von 129° aus, welche ein Brachydoma von 67° 30′ und 112° 30′ zuschärft. Er schmilzt bei circa 88°, löst sich leicht in Aether und Benzol, wenig in kaltem Weingeist, ist nicht destillirbar und wird durch alkoholische Kalilösung in Benzhydrol und Benzoësäure zerlegt.

Bernsteinsaurer Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}(C_{26}H_{11})_2\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$, wie der vorige dargestellt, aber aus Weingeist umkrystallisirt, besteht aus glänzenden Schüppchen, die bei 141—142° schmelzen, sich schwer in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in heissen, gar nicht in Wasser lösen. Bei der Destillation zerfällt er in verschiedene ölige Producte und einen *Kohlenwasserstoff*, $C_{26}H_{10}$, der aus kochendem Benzol in rhombischen dicken Tafeln sich ausscheidet, bei 209 bis 210° schmilzt, in Weingeist und Aether sich nur sehr schwer löst und sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. Bei Behand-

lung des Benzhydrols oder Benzhydroläthers mit wasserentziehenden Mitteln bildet er sich nicht.

Benzpinakon. Wenn das Benzophenon mit Wasserstoff in statu nascendi in saurer Flüssigkeit behandelt wird, so entsteht bemerkenswerther Weise nicht Benzhydrol, sondern ein Körper, den der Verf. Benzpinakon genannt hat, um die Analogie dieser Entstehungsweise mit der des Pinakons aus dem Aceton hervorzuheben.

Wird 1 Th. kalt gesättigte weingeistige Benzophenonlösung zu 6 Th. eines Gemisches von 4 Th. Weingeist, 1 Th. Wasser und 1 Th. englischer Schwefelsäure gesetzt und mit viel granulirtem Zink in Berührung gebracht, so bildet sich auf letzterem ein dicker weisser Ueberzug von Benzpinakon, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist in glänzenden Nadeln erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{52}H_{22}O_4$, seine Entstehung also zu veranschaulichen durch die Gleichung:

$$2C_{26}H_{10}O_2 + 2H = C_{52}H_{22}O_4.$$

Es löst sich schwer in Weingeist, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schmilzt bei 170—180°, ohne wieder fest zu werden und bildet dann eine isomere Modification, das *Isobenzpinakon*, welche bei 297,5° unter 733 Mm. B. siedet, 1,10 spec. Gew. hat, blau fluorescirt, sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol löst und mit Chlorbenzoyl ein flüssiges Zersetzungsproduct liefert, während das Benzpinakon ebenfalls unter Salzsäureentwickelung ein festes Product von der Zusammensetzung $C_{52}H_{20}O_2$ und dem Schmelzpunkt = 182° giebt.

Nach Monate langem Stehen erstarrt das Isobenzpinakon wieder, aber nicht zu Benzpinakon, sondern zu einem Isomeren von 31° Schmelzpunkt und grosser Leichtlöslichkeit in kaltem Weingeist, Aether und Benzol und einer solchen Geneigtheit, wieder flüssig zu werden, dass man es nicht im Mörser zerreiben kann, ohne es zu verflüssigen.

Das Benzpinakon, welches in der Zusammensetzung zwischen Benzophenon und Benzhydrol steht, geht in diese beiden Körpern sehr leicht über, je nachdem es mit oxydi-

renden Mitteln wie Chromsäure, oder mit reducirenden wie Natriumamalgam, behandelt wird:

$$C_{52}H_{22}O_4 + O_2 = 2C_{26}H_{10}O_2 + 2\dot{H}.$$
$$C_{52}H_{22}O_4 + H_2 = 2C_{26}H_{12}O_2.$$

Die auffällige Verschiedenheit der Producte, welche der Wasserstoff in statu nascendi aus alkalischer oder saurer Lösung hervorbringt, hat der Verf. auch beobachtet bei analogen Versuchen mit dem Acroleïn, über die er später Mittheilung machen wird.

LXVIII.
Ueber das Atropin.

Die weiteren Untersuchungen, welche K. Kraut im Anschluss an seine früheren (s. dies. Journ. **92**, 340) über die Spaltungsproducte des Atropins angestellt hat, beziehen sich insonderheit auf die genaue Ermittelung der Zusammensetzung des Tropins und der Atropasäure und liefern einige Abweichungen von früheren vorläufigen Angaben (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 87).

Bekanntlich spaltete der Verf. das Atropin mittelst Barytwassers; aber dieselbe Spaltung gelingt auch, wie Lossen neuerlich angab und der Verf. jetzt bestätigt hat, mittelst rauchender Salzsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 120°. Nur gewinnt man in diesem letzteren Fall das eine Spaltungsproduct, die Atropasäure, nicht so leicht rein, als bei der Spaltung mittelst Barytwasser, während das Tropin sofort als salzsaures Platinchloriddoppelsalz in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Das nach der Entfernung des Baryts durch Kohlensäure in Lösung bleibende atropasaure Tropin zersetzte der Verf. mittelst Salzsäure, zog durch Aether die Atropasäure aus und zerlegte das salzsaure Tropin durch Silberoxyd, worauf in dem Filtrat mit ein wenig Schwefelwasserstoff eine Spur gelöstes Silberoxyd entfernt wurde. Die wässrige Lösung, im Wasserbad verdampft, gab einen Syrup, der über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrte.

Das so gewonnene *Tropin* ist geruchlos, wenn es nicht erwärmt wird, reagirt stark alkalisch, löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist und bleibt bei deren Verdunstung ölig zurück; in wasserfreiem Aether löst es sich weniger leicht und giebt über Schwefelsäure farblose Tafeln, die bei 61,2° schmelzen. Destillirt man die krystallinische Masse, so geht die Base bei 230° als dickes Oel über, welches wieder erstarrt. Die aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystalle unterscheiden sich von dem krystallinisch erstarrten Destillat durch den Wassergehalt und zwar bestehen erstere aus $C_{16}H_{15}NO_2$, letzteres aus $C_{16}H_{15}NO_2, \dot{H}$.

Aus der Luft zieht das Tropin keine Kohlensäure an, mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze, aus denen es durch concentrirte Kalilauge in Oeltropfen abgeschieden wird. Die Base fällt aus Kupfervitriol Oxydhydrat, aus Silbernitrat das Oxyd, ohne im Ueberschuss sie wieder zu lösen.

Von den Salzen hat Pfeiffer schon das chlorwasserstoffsaure untersucht und der Verf. das Platindoppelsalz und das pikrinsaure.

Das *salzsaure Tropin-Platinchlorid*, welchem der Verf. früher die Formel $C_{16}H_{17}NO_4HCl + PtCl_2$ zutheilte, besitzt nach seinen neuen Analysen die Zusammensetzung

$$C_{16}H_{15}NO_2HCl + PtCl_2.$$

Dagegen erhielt er es in so sehr von einander abweichenden Krystallformen, dass man an der Identität des Salzes irre werden konnte. Das aus dem mittelst Baryt bereiteten Spaltungsproduct dargestellte Salz krystallisirte entweder in orangerothen Granatoëdern oder in verzerrten, den Skalenoëdern gleichenden Krystallen, das aus der Spaltung mittelst Salzsäure dargestellte Salz bildet hellgelbrothe schiefe rhombische Tafeln. Das Doppelsalz ist unlöslich in Weingeist, leicht löslich in warmem Wasser und daraus ohne Zersetzung umkrystallisirbar. Auch durch Eindampfen mit Platinchlorid wird es nicht zersetzt.

Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Tropin anfangs einen käsigen Niederschlag, dann scharf begrenzte glänzende Krystalle eines Doppelsalzes, mit Goldchlorid

einen dicken gelben Niederschlag, der in heissem Wasser ölig schmilzt, sich löst und erkaltend krystallisirt.

Jodwasserstoffsaures Tropin giebt mit Jodquecksilber ein schwerlösliches sehr gut krystallisirendes Doppelsalz.

Pikrinsaures Tropin bildet schöne gelbe Nadeln, $C_{28}H_{18}N_4O_{16}$, wenn der durch Fällung mit pikrinsaurem Natron erhaltene Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder langem Erhitzen mit Salzsäure bis 140° wird das Tropin nicht zersetzt. Wenn man es aber mit Barythydrat der trocknen Destillation unterwirft, so entstehen ein pfeffermünzartig riechendes Oel und flüchtige Basen, unter denen Ammoniak und Methylamin erkannt wurden.

Aethyltropin entsteht sehr leicht durch Lösen von Tropin in Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol, wobei nach kurzer Zeit das jodwasserstoffsaure Salz in langen Nadeln sich ausscheidet oder durch absoluten Alkohol gefällt wird. Beide Proben der auf verschiedene Art (durch Baryt oder Salzsäure) bereiteten Base verhalten sich gleich gegen Jodäthyl. Die weissen Krystalle, $C_{16}H_{14}(C_4H_5)NO_2, HJ$ verlieren bei 100° nichts an Gewicht, färben sich aber gelblich.

Das salzsaure Aethyltropin bildet feine zerfliessliche Nadeln, die mit Platinchlorid entweder ein hellgelbes Krystallpulver (wenn durch absoluten Alkohol gefällt wird), oder orangerothe monoklinische Krystalle von derselben Zusammensetzung $C_{16}H_{14}(C_4H_5)NO_2HCl + PtCl_2$, liefern.

Das aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschiedene Aethyltropin bleibt beim Verdunsten im Wasserstoffstrom als braune amorphe Masse zurück, die nicht unter Austritt von Weingeist zersetzt ist, sich nicht in Aether, aber in Alkohol löst, nicht völlig flüchtig ist, aus der Luft Kohlensäure anzieht und mit Jodäthyl wieder das jodwasserstoffsaure Salz (s. oben) liefert; daraus folgt also, dass nur die einfach äthylirte Base existirt.

Atropasäure. Die Zusammensetzung dieser Säure fand der Verf. übereinstimmend mit Pfeiffer isomer mit der Zimmtsäure, wie es auch seine ersten Analysen ausgewiesen hatten. Dagegen war jetzt der Schmelzpunkt um 1° höher,

nämlich = 106,5°. Bei der mancherlei Aehnlichkeit, welche diese Säure in mehreren Punkten mit der Zimmtsäure hat, z. B. der zum Husten reizende Dampf, sind doch ausser den verschiedenen Schmelzpunkten noch merkliche Unterschiede vorhanden, nämlich: die Atropasäure löst sich in 692,5 Th. Wasser von 19°, und ihre neutralen Salze fällen die Manganoxydulsalze nicht.

Das atropasaure Kali bildet glänzende in Weingeist lösliche Blättchen. Das Silbersalz fällt bei doppelter Zersetzung als Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Warzen anschiesst. Das charakteristischste Salz ist der

atropasaure Kalk. Die mit Kalkmilch gesättigte, hierauf mit Kohlensäure behandelte Lösung der Atropasäure giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse glasglänzende monokline Krystalle, beim Abkühlen heiss gesättigter Lösungen Warzen, die aus rechtwinkligen Tafeln und Säulen zu bestehen scheinen. Die Krystalle erhalten sich lange an der Luft unversehrt, verwittern aber über Schwefelsäure sogleich. Sie bestehen aus $C_{18}H_7CaO_4 + 5\dot{H}$, verlieren über Schwefelsäure 14,86 p.C. = $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser und lassen sich dann selbst bei 140° durch langes Trocknen nicht entwässern; erst bei 200° geht das letzte Wasser weg. Dagegen wurde eine andere Probe des über Schwefelsäure getrockneten Salzes bei 110° nach 24stündigem Trocknen wasserfrei erhalten.

Das Salz löst sich in 42—44 Th. Wassers von 18°, der zimmtsaure Kalk in 608 Th. von 17,5°.

Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali verwandelt sich die Atropasäure in Benzinsäure (verificirt durch den Schmelzpunkt 121,5—122°, durch die langen Nadeln des Kalksalzes).

Die Ansicht also, wonach die Isomerie der Atropasäure und Zimmtsäure darauf beruhen solle, dass in die eine Benzoësäure, in die andere Salylsäure eingetreten sei, ist unbegründet.

Auch gegen Brom verhält sich die Atropasäure wie die Zimmtsäure.

LXIX.

Helleborin und Helleboreïn.

Die Wurzeln von *Hellebor. nigr.* und *viridis* sind neuerlings von Bastick und Schroff untersucht worden. Ersterer zog aus *Hellebor. nigr.* einen krystallisirbaren Stoff aus, den er Helleborin nannte und stickstoffhaltig erklärt; Letzterer fand in allen Niesswurzextracten kleine Krystalle, die neutral reagirten, süss dann bitter schmeckten, leicht in Wasser und wässrigem Aether und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether sich lösten.

Die neuesten Untersuchungen von Husemann und Masmé (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 55) lehren, dass man nach Bastick's Verfahren in der That das Helleborin gewinnt, dass es aber viel reichlicher in *Hellebor. virid.*, wiewohl auch hierin verhältnissmässig nur unbedeutend vorkomme, und dass es nicht stickstoffhaltig sei. Die älteren dicken Wurzeln enthalten am meisten davon und diese extrahirt man mit Weingeist, kocht den Destillationsrückstand mit Wasser aus und reinigt das beim Verdunsten in Drusen ausgeschiedene Helleborin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist.

Das *Helleborin* bildet glänzend weisse concentrisch gruppirte Nadeln, die in kaltem Wasser nicht, in Aether wenig, in kochendem Chloroform und Weingeist leicht sich lösen, bei 250° sich nicht verändern, in höherer Temperatur schmelzen und verkohlen. Ihre weingeistige Lösung schmeckt sehr scharf und ist starkes Narcoticum. Das beste Reagens ist concentrirte Schwefelsäure, die es langsam mit hochrother Farbe löst.

Die Zusammensetzung ist $C_{12}H_{42}O_{12}$.

Das Helleborin gehört zur Familie der Glykoside und seine Spaltung bewerkstelligt man am besten durch Erhitzen mit syrupsdicker Chlorzinklösung.

Das neben Zucker auftretende Spaltungsproduct, von den Verf. *Helleboresin* genannt, ist ein brauner, gereinigt weisser flockiger Körper, der geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Aether wenig, in Weingeist gut löslich ist, bei

140—150° braun und weich wird, weiterhin verkohlt. Er besteht aus $C_{60}H_{38}O_8$ und darnach spaltet sich das Helleborin so: $C_{72}H_{42}O_{12} + 8\dot{H} = C_{60}H_{38}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$.

Helleborein. Dieser Stoff, welcher ebenfalls zur Familie der Glykoside gehört, findet sich reichlicher in *Helleb. nigr.* als *virid.* und wird auf folgende Weise gewonnen: die wässrige Abkochung der Wurzeln fällt man mit Bleiessig, das Filtrat davon mit Glaubersalzlösung und das davon Abfiltrirte nach gehörigem Eindampfen mit Gerbsäure. Der gerbsaure Niederschlag wird nach Abpressen mit Weingeist und überschüssiger Bleiglätte digerirt, eingetrocknet und mit Weingeist ausgekocht, das Decoct mit Aether vermischt und das gefällte Helleborein über Schwefelsäure getrocknet.

Nach mehrmaligem Lösen in Weingeist und Ausfällen durch Aether ist das Helleborein eine weisse Masse, die aus Weingeist in Warzen mikroskopischer Nadeln krystallisirt. Diese werden an der Luft weiss, geben ein gelblichweisses hygroskopisches Pulver von süsslichem Geschmack, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung trocknet zu einer gelblichen harzartigen Masse ein.

Zusammensetzung bei 120° getrocknet: $C_{52}H_{44}O_{30}$.

Bei 160° färbt es sich strohgelb und ballt zusammen, bei 220° wird es teigig und braun, bei 280° zähflüssig und endlich verkohlt es.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich braunroth und später violett. Durch kochende verdünnte Säure wird es in Traubenzucker und Helleboretin zersetzt. Es wirkt in innerlichen Gaben von 0,3 Grm. tödtlich auf Katzen durch Herzlähmung, bei subcutaner Application in noch geringeren Gaben.

Das *Helleboretin* scheidet sich als dunkel veilchenblauer Niederschlag aus, der bei 100° graugrün und amorph wird. Es ist geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser und Aether, aber in Weingeist leicht mit violetter Farbe löslich, schmilzt über 200° zu einer braunrothen Flüssigkeit, löst sich in englischer Schwefelsäure braunroth und wird durch Wasser unverändert gefällt. Es ist nicht giftig.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{20}O_6$.

Die Spaltung des Helleboreïns, welche durch directe Versuche quantitativ controlirt wurde, geht vor sich nach der Gleichung: $C_{52}H_{44}O_{30} = C_{28}H_{20}O_6 - 2C_{12}H_{12}O_{12}$.

LXX.

Ueber das Laserpitin.

Aus der Wurzel von *Laserpitium latifol.* (*Umbellif.*) sonst weisser Enzian genannt, hat A. Feldmann einen indifferenten Stoff ausgezogen und *Laserpitin* genannt, welcher eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Athamantin besitzt (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 236).

Die Darstellung des Laserpitins geschieht durch Extraction mit Weingeist und die Befreiung von mitgelöstem Harz durch Schwefelblei.

Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Krystallen aus, die geruch- und geschmacklos sind, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzin leicht sich lösen. Die weingeistige Lösung schmeckt stark bitter. Das reine Laserpitin schmilzt bei 114°, wenn es nicht amorph war, weiter erhitzt verflüchtigt es sich unzersetzt in öligen Tropfen. Concentrirte Salz-, Salpeter- und Essigsäure, sowie wässrige Alkalien lösen es nicht und sind ohne Wirkung, concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe. Zusammensetzung: $C_{48}H_{36}O_{14}$.

Am zweckmässigsten wendet man zur Spaltung des Laserpitins eine weingeistige Kalilösung an, aus welcher nach längerem Kochen der Weingeist verjagt und nach Absättigung mit Schwefelsäure, Abfiltriren einer braunen Materie und Uebersättigen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure beim Destilliren eine wässrige saure Flüssigkeit gewonnen wird, die an Aether Angelicasäure abgiebt. Auch im Hals der Retorte und des Kühlers sind Krystalle dieser Säure abgelagert.

Schmilzt man Laserpitin mit Kalihydrat und übersättigt mit Schwefelsäure, so machen sich die Zersetzungsproducte

der Angelicasäure nämlich Essig- und Propionsäure bemerklich.

Die im Destillationsgefäss zurückbleibende Flüssigkeit enthält braunrothe schwere ölige Tropfen, die allmählich erstarrten, als sie aus Alkohol sich abschieden. Sie wurden nach und nach krystallinisch, lösten sich in Alkalien und fielen daraus durch Säuren wieder amorph, schmeckten pfefferartig und kratzend und hatten die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_8$. Der Verf. nennt diese Substanz *Laserol*.

Nach den angeführten Thatsachen spaltet sich also das Laserpitin in Angelicasäure und Laserol nach der Gleichung:

$$C_{48}H_{36}O_{14} + 2\dot{H} = C_{28}H_{22}O_8 + 2C_{10}H_8O_4.$$

Demnach sollte man das Laserol als einen zweiatomigen Alkohol von der Formel $C_{28}H_{24}O_{10}$ erwarten, welcher durch Zersetzung aus seinem angelicasauren Aether, dem Laserpitin, durch Aufnahme von 4 At. Wasser entstünde. Aber es werden nur 2 At. Wasser aufgenommen, eben so wie beim Athamantin, wenn dieses in Angelicasäure und Oreoselin zerfällt.

LXXI.

Ueber das Protagon.

Mit diesem Namen bezeichnet O. Liebreich einen Körper, welcher einen wesentlichen Bestandtheil des Gehirns ausmacht und die Quelle aller derjenigen Substanzen ist, die man als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin, Glycerinphosphorsäure etc. bezeichnet hat, und welche alle Zersetzungsproducte des Protagons sind (Ann. der Chem. und Pharm. **134**, 29).

Der Verf. gewann das Protagon auf folgende Weise: nach Durchschneidung der Carotiden wurde so lange Wasser durch die Arterien gespritzt, bis dasselbe aus den Venen farblos ablief, dann das Gehirn aus der Schädelhöhle genommen, zu einem Brei zerrieben und mit Wasser und Aether bei 0^0 stehen gelassen, bis die Aetherschicht sich ruhig abgesondert hat. Diese Operation, mehrmals wieder-

holt, liefert eine ätherische Flüssigkeit mit viel Cholesterin und sehr wenig Protagon, und einen Rückstand im Wasser, den man auf ein Filter wirft, hierauf mit 85 proc. Weingeist bei + 45° Wärme behandelt und durch einen Wasserbadtrichter filtrirt. Die weingeistige Lösung, bis 0° abgekühlt, giebt einen flockigen Absatz, den man auf dem Filter mit kaltem Aether von Cholesterin frei wäscht, im Vacuo trocknet und mit wenig Wasser befeuchtet bei 45° in Weingeist löst. Die Lösung, nochmals filtrirt und im Wasserbad erkalten gelassen, giebt das Protagon in mikroskopischen Nadeln.

Es stellt ein leichtes flockiges Pulver dar, welches in kaltem Aether und Alkohol schwer, in warmen dagegen leichter löslich ist. In absolutem Alkohol löst es sich jenseits 55° nicht ohne Zersetzung. Mit wenig Wasser quillt es kleisterartig auf, in mehr Wasser löst es sich opalisirend und die Lösung wird durch concentrirte Salzlösungen von Chlorcalcium, Chlornatrium etc. in der Kochhitze coagulirt. In Eisessig löst es sich zu klarer Flüssigkeit, die langsam erkaltend ähnliche Krystalle wie die weingeistige Lösung giebt. Die Zusammensetzung ist $C_{232}H_{241}N_4PO_{44}$.

Schon unter 100° zersetzt es sich und zwar je wasserfreier, desto schneller. Mit Wasser gekocht bleibt es unzersetzt. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Bräunung und Zersetzung und Hinterlassung einer schwer verbrennlichen, weil phosphorsäurehaltigen Kohle.

Durch längeres Kochen mit concentrirtem Barytwasser zerfällt das Protagon in Glycerinphosphorsäure, eine neue Base, welche der Verf. *Neurin* nennt, und in fette Säuren.

Die Glycerinphosphorsäure hat der Verf. an der charakteristischen Form der Blättchen ihres Kalksalzes, an dem leichtlöslichen Barytsalz und an dem Geruch nach Acroleïn, den beide beim Erhitzen mit saurem Natronsulfat gaben, erkannt. Die Phosphorsäure lässt sich in der wässrigen Lösung auf gewöhnliche Art nicht nachweisen, erst nach Verkohlung der Salze.

Das *Neurin* gewann der Verf. durch Behandlung des mittelst Baryt zersetzten Protagons mit Bleiessig, wodurch glycerinphosphorsaures Blei abgeschieden wurde. In dem Filtrat fällte er durch Schwefelwasserstoff das überschüssige

Blei, entfernte die Essigsäure durch Eindampfen mit Oxalsäure und letztere mittelst kohlensauren Baryts. So erhielt er eine stark alkalische Flüssigkeit, die mit Salzsäure neutralisirt und stark eingedampft mit Platinchlorid versetzt wurde.

Absoluter Alkohol veranlasste dann einen orangegelben Niederschlag von Neurin-Platinchlorid, der aus Wasser in sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Die Zusammensetzung des Salzes ist $C_{10}H_{14}NPtCl_3$. — Das salzsaure Neurin bildet seideglänzende sehr hygroskopische Nadeln. Durch Kohlensäure wird die Base nicht ihrer alkalischen Reaction beraubt.

Die an Baryt gebundenen fetten Säuren wurden frei gemacht, in Aether gelöst, an Blei gebunden und mit Aether behandelt, wobei ein Theil sich löste, ein anderer zurückblieb. Der lösliche Antheil der Bleiseife enthielt keine Oelsäure, sondern eine weisse gallertartige Säure, die aus Alkohol und Aether krystallisirbar war. Der unlösliche Antheil, aus welchem die Säure frei gemacht und fractionirt mit Chlorbaryum gefällt wurde, enthielt Säuren von 57,5° und 52,5° Schmelzpunkt, welche der Verf. für Stearinsäure, durch die vorige verunreinigt, ansieht.

Die Zersetzung mit Salzsäure verwandelt das Protagon, namentlich bei Zutritt des Lichts, in braunrothe Massen.

Auf das Protagon führt der Verf. die von früheren Forschern erwähnten phosphorhaltigen Fette im Eigelb, Eiter, Sperma und auch Virchow's Myelin zurück. Denn das reine Protagon giebt mit Wasser befeuchtet und quellend, ehe es sich zersetzt, Andeutungen der Myelinformen, noch mehr aber, wenn es in seinen Zersetzungsproducten, die ölige Tropfen bilden, gelöst ist.

Die Cerebrinsäure der früheren Experimentatoren betrachtet der Verf. als ein Gemenge der aus dem Protagon durch Zersetzung abgespaltenen fetten Säuren mit unzersetztem Protagon. Ebenso soll die Oleophosphorsäure nicht existiren, sondern aus Zersetzungsproducten bestehen, die schon leicht sich bilden, wenn Gehirn mit Wasser und

Aether der Sonne bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt ist.

Das Cerebrin W. Müller's, welches erst nach dem Behandeln des Hirns mit Baryt gewonnen wurde, muss demnach auch ein Zersetzungsproduct sein, von dem es noch zweifelhaft ist, ob es Stickstoff enthält.

LXXII.

Notizen.

1) Die Bromverbindungen des Naphthalins.

Die von Laurent zuerst dargestellten Bromverbindungen des Naphthalins hat Dr. C. Glaser einer Revision unterworfen und im Allgemeinen des französischen Chemikers Angaben bestätigt, im Einzelnen Manches abweichend gefunden (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 40).

Monobromnaphthalin, $C_{20}H_7Br$, aus einer Lösung des Naphthalins in Schwefelkohlenstoff durch successiven Zusatz von 2 Aeq. Brom bereitet, ist ein farbloses, stark Licht brechendes Oel von 1,555 spec. Gew. und 285° C. Siedepunkt, leicht in Alkohol und Aether löslich. Es löst Jod (roth), zersetzt sich mit Salpetersäure und regenerirt durch Natriumamalgam Naphthalin.

Bibromnaphthalin, $C_{20}H_6Br_2$, existirt in zwei Modificationen: a) zolllange seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Weingeist und Aether, Schmelzpunkt 81° C.; b) warzenförmige krystallinische Gebilde, leichter in Alkohol löslich und von 76° C. Schmelzpunkt.

Tribromnaphthalin, $C_{20}H_5Br_3$, krystallisirt in weissen Nadeln, leicht in Weingeist und Aether löslich. Schmelzpunkt 75° C. Unzersetzt als Oel destillirbar.

Tetrabromnaphthalin, $C_{20}H_4Br_4$, aus Benzol krystallisirt, bildet feine weisse Nadeln, die sich in Weingeist nicht merklich, in Aether schwer lösen, am leichtesten in heissem Benzol. Unzersetzt destillirbar, von Kalitinctur nicht angreifbar.

Pentabromnaphthalin, $C_{20}H_3Br_5$, aus dem vorigen mit Brom bei 150° bereitet, aus kochendem Benzol krystallisirt, bildet weisse krystallinische Körner, die unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether sind. Unzersetzt flüchtig, von Kalitinctur nicht angreifbar und von Brom nicht weiter verändert.

Nach längerem Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich in einen in Aether löslichen und in einen darin unlöslichen Antheil. Der erstere, welcher sich auch in Alkohol löst, scheidet sich daraus in gelben Nadeln ab, die mit alkoholischem Kali eine rothe Lösung (wahrscheinlich bromnaphthalinsaures Salz, $C_{20}H_4KBrO_6$) und darauf mit Säuren hellgelbe Fällung geben. Der letztere (unlösliche Theil) krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln und ist stickstofffrei. — Neben diesen bildet sich noch ein drittes Product durch Salpetersäure, welches Bromphtalsäure zu sein scheint.

Von allen übrigen mannigfaltigen Bromverbindungen, die Laurent erwähnt, konnte der Verf. nur noch

Bihydrobrom-Tetrabromnaphthalin, $C_{20}H_4Br_4 + 2HBr$, gewinnen. Dieses entsteht immer, wenn Naphthalin mit überschüssigem Brom in Berührung ist. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt es farblose gut ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems dar ($a:b:c = 0{,}642:1{,}4035:1$). Erhitzt schmilzt es und zerfällt in Bromwasserstoff und Tetrabromnaphthalin.

Beim Behandeln mit starker Salpetersäure giebt es einen flüchtigen ölartigen Körper vom Geruch des Binitrochlormethylchlorürs, ($?C_2(NO_4)_2Cl_2$), der wahrscheinlich das entsprechende Bromproduct ist, und Bibromphtalsäure, deren Barytsalz in perlglänzenden Schuppen erhalten und analysirt wurde. Die übrigen Producte der Oxydation waren harzige gelbe Massen, aus denen nichts Krystallisirbares mehr zu gewinnen war.

2) Darstellung von Phtalsäure und Chloroxynaphthalinsäure im Grossen.

Von P. und E. Depoully.

(Bullet. de la soc. chim. Juill. 1865. p. 10.)

Die Salze der Chloroxynaphtalinsäure geben sehr schöne Farben von verschiedenen Nüancen, ihrer Anwendung stand aber bisher der Umstand im Wege, dass nach der Methode des Entdeckers, Laurent, nur sehr geringe Mengen davon erhalten werden konnten.

Durch Behandlung des Naphthalins mit chlorsauren Alkalien und Salzsäure ist es uns gelungen, grössere Mengen Naphthalin- und Chlornaphthalinbichlorür zu erhalten, die man durch Waschen und Auspressen von den anderen beigemengten Chlorüren trennen kann. Das Gemenge beider wird von Salpetersäure bei der Temperatur des Wasserbades langsam angegriffen, und man erhält so eine grössere Menge Chloroxynaphthylchlorür, welches sich bei heftigerer Einwirkung würde in Phtalsäure umwandeln. Aus der sich absetzenden festen Masse entfernt man die von der Zersetzung des Naphthalinbichlorürs herstammende Phtalsäure durch siedendes Wasser und benutzt dieselbe nach der Reinigung zur Darstellung von Benzoësäure. Der in Wasser unlösliche Theil wird von Aetzalkalien angegriffen, indem sich das Chloroxynaphthylchlorür zu chloroxynaphthalinsaurem Alkali löst. Die von dem Rückstand getrennte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, wodurch die Chloroxynaphthalinsäure ausfällt. Durch Behandeln des neutralen Kalisalzes mit Alaun wird ein brauner Farbstoff, der die Säure noch verunreinigte, entfernt. Die abermals gefällte Säure stellt nun ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar, welches in feinen Nadeln sublimirt. Die Säure löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser; in Alkohol, Aether und Benzin löst sie sich leicht, ebenso wie in Schwefelsäure, woraus Wasser sie völlig unverändert wieder niederschlägt. Sie zersetzt essigsaure Alkalien sehr leicht, ist also eine ziemlich energische Säure und verbindet sich mit unorganischen und organischen Basen zu farbigen Salzen.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze sind dunkelroth und lösen sich in Wasser leicht mit blutrother Farbe, Ueberschuss von Alkali erschwert, Ueberschuss von Essigsäure erleichtert das Lösen. Das Kalksalz setzt sich aus siedender Lösung in seideglänzenden goldgelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind. Das Barytsalz hat eine schöne orangegelbe Farbe, das Thonerdesalz ist dunkel-krapproth, das Eisenoxydulsalz ein fast schwarzer Niederschlag.

Kupfer giebt ein rothes, Zink, Cadmium und Blei rothbraune, Kobalt und Nickel granatrothe und Quecksilber hellrothe Salze.

Das Anilinsalz ist schön roth, das des Rosanilins grün, die wässrige Lösung kirschfarbig.

Die Chloroxynaphthalinsäure färbt Wolle ohne Beize intensiv roth, mit anderen Farbstoffen gemengt, liefert sie verschiedene Nüancen.

3) Ueber Monochloraceton.

Die von Riche zuerst dargestellte (Compt. rend. t. **49**, p. 176) und analysirte (Bullet. de la soc. chim. Avr. 1859) Verbindung, welche die Zusammensetzung des Propionylchlorürs und Epichlorhydrins, $C_6H_5O_2Cl$, besitzt, hat E. Linnemann nach derselben Methode dargestellt und untersucht und als Monochloraceton erkannt (Ann. der Chem. u. Pharm. **134**, 170).

Dasselbe ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von thränenreizendem Geruch, 1,162 spec. Gew. bei $+16^0$ (Riche: 1,14 bei $+14^0$) und 119^0 Siedepunkt unter 0,735 M. B. (Riche: 117^0). Es löst sich in 10 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Natrium zersetzt es unter Explosion, Kalihydrat unter Bräunung, Brom unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Durch Wasserstoff im statu nascendi wird es in saurer Lösung in Aceton übergeführt. Mit feuchtem Silberoxyd wird es in wässriger Lösung leicht zersetzt, indem Chlorsilber, Silber, kohlensaures Silber, Kohlensäure und ein weisses

käsiges Silbersalz, $C_8H_6Ag_2O_{10}$, sich bilden, welches als eine Verbindung gleicher Aequivalente glykolsauren $C_4H_3AgO_6$ und essigsauren $C_4H_3AgO_4$ anzusehen ist. Dieses Salz löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, fällt aber nicht wieder aus, es sei denn, dass man die Lösung in Eiswasser stellt. Beim Verdunsten der Lösung erhält man kugelige warzige Massen, beim Kochen metallisches Silber.

Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Neutralisirung der sauren Flüssigkeit mit Kalk gelang es nicht die Glykolsäure von der Essigsäure zu trennen, sondern es krystallisirte ein Kalksalz in durchsichtigen Prismen, $C_8H_6Ca_2O_{10} + 2\dot{H}$, welche über Schwefelsäure verwitterten.

Ausser den genannten Zersetzungsproducten treten hierbei noch freie Essigsäure und Ameisensäure auf, die durch Destillation abgeschieden wurden und braune syrupartige nicht näher untersuchte Producte.

Die Entstehung der vier Säuren aus dem gechlorten Aceton erklärt sich folgendermaassen:

$$C_6H_5ClO_2 + 2\dot{H} + 6O = \underset{\text{Glykolsäure.}}{C_4H_4O_6} + \underset{\text{Ameisens.}}{C_2H_2O_4} + HCl.$$

$$C_6H_5ClO_2 + 2\dot{H} + 4O = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{C_2H_2O_4} + HCl.$$

$$C_6H_5ClO_2 + 6O = C_4H_4O_4 + 2\ddot{C} + HCl.$$

---

4) Die isomeren Chlorbenzoësäuren.

Bekanntlich giebt es eine ziemliche Anzahl Verbindungen von der Formel $C_{14}H_5ClO_4$, welche auf verschiedene Weise aus verschiedenen Substanzen gewonnen ungleiche Eigenschaften besitzen. Mehrere erhielten den Namen Chlorbenzoësäure, andere den Namen Chlorsalylsäure und Chlordracylsäure.

Diese verschiedenen isomeren Säuren sorgfältig zu vergleichen und zu ordnen haben Beilstein und Schlun (Ann. der Chem. u. Pharm. **133**, 239) unternommen.

Das Resultat ihrer Untersuchungen ist, dass alle jene auf die mannigfaltigste Art erhaltenen Säuren sich auf drei

bestimmte Modificationen zurückführen lassen, deren Namen oben angeführt sind. Die schwankenden Angaben über die Schmelzpunkte derselben sind es besonders, welche die bisherige Verwirrung veranlasst zu haben scheinen.

Chlorbenzoësäure im völlig reinen Zustand hat einen Schmelzpunkt von 152,5—153°, der durch eine geringe Beimengung von Benzoësäure oder anderen Substanzen beträchtlich herabgedrückt wird. Sie schmilzt *nicht* unter Wasser und ihr Kalksalz, welches nur aus ganz reiner Säure gut krystallisirt erhalten wird, enthält 3 At. Ḣ und löst sich bei +12° in 82,7 Th. Wasser.

Die Chlorbenzoësäure entsteht

1) aus der Benzoësäure durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (schwierig zu reinigen) oder mit Antimonsuperchlorid oder mit Chlorkalk (dabei entstehen leicht auch Bi- und Trichlorbenzoësäure), oder durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzoësäure in Kalilauge (St. Evre's Chlorniceïnsäure war ein Gemenge mit etwas Bichlorbenzoësäure);

2) aus der Benzoëschwefelsäure. Völlig farblos erhält man sie, wenn man sie durch Löschpapier sublimirt;

3) aus der Nitro- oder Azo-Amidbenzoësäure, wie schon Griess vermuthete;

4) aus der Chlorhippursäure (Otto), äusserst mühsam zu reinigen. Die Chlorbenzoësäure geht im thierischen Körper nicht in Chlorhippursäure über, wie Versuche an Hunden bewiesen, sondern wird unverändert im Harn ausgeschieden;

5) aus Zimmtsäure und Chlorkalk, ebenfalls schwer rein zu gewinnen.

Chlorsalylsäure schmilzt unter Wasser und ihr Kalksalz, welches viel leichter löslich ist als das chlorbenzoësaure, krystallisirt nur mit 2 At. Ḣ. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 137°. Sie entsteht aus dem Salicylsäurechlorid und Wasser, und sublimirt wie die Chlorbenzoësäure in Nadeln.

Chlordracylsäure schmilzt bei 236—237° und sublimirt in Schuppen. Ihr Kalksalz hat, wie das chlorbenzoësaure, einen Gehalt von 3 At. Ḣ. Sie entsteht aus der Azoamid-

dracylsäure und offenbar auch bei Einwirkung von Wasser auf Oxydracylsäurechlorid.

---

5) Derivate des Benzoins.

In der Absicht, Laurent's mehrseitig bezweifeltes Benzoinam in Bezug auf seine Zusammensetzung zu controliren, unterwarf Dr. Jul. Erdmann das Benzoin der Einwirkung des Ammoniaks (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 181).

Das erforderliche Benzoin gewann der Verf. am zweckmässigsten durch Behandlung des rohen Bittermandelöls mit Barytwasser.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Benzoin wurde mit dem doppelten Volum weingeistigen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt. Dabei resultirten seideglänzende Krystalle und eine goldgelbe Mutterlauge.

Die Krystalle waren zu einem kleinen Theil in Alkohol löslich (wahrscheinlich Lophin), grösstentheils unlöslich. Der unlösliche Theil hatte die Zusammensetzung von Laurent's Benzoinam, $C_{56}H_{24}N_2O_2$. Es bildete seideglänzende Nadeln, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure und salzsäurehaltigem Weingeist unverändert löslich. Trocken bleibt es bei 110° unzersetzt, über 120° giebt es Bittermandelöl aus und hinterlässt Amarin, welches bei weiterem Erhitzen Bittermandelöl, ein wohlriechendes Oel entwickelt und schliesslich bei 170° in Lophin, $C_{42}H_{16}N_2$, übergeht. Wegen des Zerfallens in Bittermandelöl und Amarin ist der Verf. geneigt, dem Benzoinam die rationelle Formel des Benzaldehyd-Amarins zu ertheilen: $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{18}\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$. Seine Entstehung erklärt sich so:

$$2(C_{28}H_{12}O_4) + 2NH_3 - 6\dot{H} = C_{56}H_{24}N_2O_2.$$

Die goldgelbe Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Verdunsten gelbe Krystalle, von welcher nach langem Auskochen mit Alkohol ein citronengelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_{28}H_{11}N$ hinterblieb. Dieses betrachtet der

Verf. als *Benzoinimid*, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N$, und seine Entstehung ist diese: $C_{28}H_{12}O_4 + NH_3 - 4\dot{H} = C_{28}H_{11}N$. Das Benzoinimid bildet gelblichweisse mikroskopische Krystalle, die unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, in concentrirter Schwefelsäure blutroth sich lösen und bei nachherigem Zusatz von Wasser in weissen Flocken fallen. Mit Natronkalk erhitzt sublimirt ein gelber krystallinischer Körper, der sich zu einem Theil in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, zum Theil mit violetter Farbe löst. Von Salpetersäure wird Benzoinimid nicht angegriffen, beim trocknen Erhitzen zerstört.

Die vom Auskochen des Benzoinimids gewonnene alkoholische Lösung setzt beim Verdunsten körnige und nadelförmige Krystalle ab, die man durch Schlämmen mittelst Aethers von einander trennt. Die Nadeln, aus der Lösung in salzsäurehaltigem Weingeist mit Ammoniak wieder abgeschieden, haben die Zusammensetzung des Lophins. Schliesslich hinterliess die Mutterlauge ein harzartiges Product vom Geruch des Bittermandelöls.

---

6) Bromerucasäure.

Wenn reine Erucasäure, deren Schmelzpunkt 33—34° ist, unter Wasser mit Brom behandelt wird, so vereinigt sich dieses mit der Säure ohne Austritt von Wasserstoff direct und es entsteht nach Otto eine neue Säure, die aus heissem absoluten Alkohol in kleinen warzigen Krystallen anschiesst (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 226).

Die Bromerucasäure, $C_{44}H_{42}O_4Br_2$, schmilzt bei 42—43°, ist leicht in Alkohol und Aether löslich und liefert Salze mit 1 At. Basis, die nur wenig beständig sind, während die Säure selbst ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann.

Das *Barytsalz*, $C_{44}H_{41}BaO_4Br_2$, fällt als weisser Niederschlag, der an der Luft Sauerstoff aufnimmt und schmierig wird.

Das *Bleisalz*, $C_{44}H_{41}PbO_4Br_2$, ist pflasterartig, löst sich

in viel kochendem absoluten Alkohol und scheidet sich in weissen Krystallen ab, die an der Luft bald ranzig werden.

Gegen Wasserstoff im statu nascendi ist die Erucasäure unempfindlich, die Bromerucasäure aber wird dadurch in Erucasäure verwandelt.

In ihrem Verhalten gegen Brom gleicht also die Erucasäure ganz und gar der Elaidinsäure und Angelicasäure, in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali weicht sie aber von diesen ab.

7) Indium.

Herr Prof. Schrötter theilte der Wiener Akademie der Wissenschaften mit, dass Herr J. Kachler, Praktikant im chemischen Laboratorium des Instituts, in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald Indium aufgefunden habe. Es genügen wenige Gramme dieser Blende, um darin die Gegenwart des noch so seltenen Metalles nachzuweisen. Die genannte Blende kommt in demselben Steatit vor, in welchem sich auch der Zinnstein von Schönfeld und Schlaggenwald findet. Prof. Schrötter machte ferner die Mittheilung, dass er in letzter Zeit die Methode zur Gewinnung des Indiums noch bedeutend vereinfacht habe, indem er die geröstete Blende nicht mit Salzsäure, wie bisher, sondern mit Schwefelsäure aufschliesst und dann unmittelbar das Indium aus der Lösung mittelst Zink durch partielle Fällung abscheidet. Die weitere Reinigung des Metalls ist dann, da die Hauptmasse der fremden Metalle entfernt wurde, bedeutend erleichtert. Bei diesem Verfahren ist es jedoch nothwendig, dass die geröstete Blende fein geschlämmt angewendet werde.

8) Darstellung von Zirkonium.

Die Eigenschaft des schmelzenden Magnesiums aus der Kieselsäure, Borsäure und Kohlensäure die Radicale dieser Säuren zu reduciren veranlasste Phipson (Compt. rend. t. **61**, p. 745) zu versuchen, ob sich auf solche Weise nicht auch Zirkonium darstellen lassen könne; was sich durch

den Versuch auch bestätigte. Die Reduction der Zirkonerde, welche ebenso leicht wie die der Kiesel- oder Borsäure vor sich geht, findet im Augenblick des Schmelzens des Magnesiums statt, und man erhält das Zirkonium in Form eines sammetschwarzen Pulvers. Verdünnte Salzsäure löst leicht alle entstandene Magnesia auf und hinterlässt das amorphe Zirkonium.

Der Verf. hat auch die Titansäure auf gleiche Weise reducirt. Er bemerkt dabei, dass sich ausser Silicium auch Titan mit Wasserstoff zu gasförmigen Producten verbinden kann, während Bor und Zirkonium diess nicht thun.

9) Distyrol.

Wenn nach Erlenmeyer (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 122) Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure von 1,35 spec. Gew. oder Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. oder Schwefelsäurehydrat, mit 2 Th. Wasser vermischt, bis 240° erhitzt wird, so spaltet sie sich in Kohlensäure und ein schweres Oel, welches der Verf. *Distyrol* nennt. Dieses giebt mit Brom eine krystallinische Verbindung, $C_{32}H_{16}Br_2$, verwandelt sich bei 200° in Metastyrol und kann auch durch Erhitzen des aus Storax erhaltenen Styrols mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. bis 170° gewonnen werden.

Die Zimmtsäure, trocken bis 270° erhitzt, giebt ebenfalls Kohlensäure aus, aber ob sich dabei Distyrol oder Metastyrol bildet, ist noch nicht untersucht.

LXXIII.

Ueber die Geschichte der neueren Chemie.

(Aus einer beim Eintritte in die Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin gehaltenen Rede von Prof. Hofmann. Monatsber. der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften etc. Juli 1865.)

Die letzten fünf und zwanzig Jahre werden stets als ein denkwürdiger Abschnitt in der Geschichte der Chemie betrachtet werden. In der ersten Hälfte dieses Zeitraums war die Wissenschaft durch eine Ueberfülle von Thatsachen bereichert worden. Aber wie ein Strom, wenn er breiter wird, an Tiefgang verliert, so lief auch die Chemie Gefahr, in der nach allen Richtungen hin sich erstreckenden und oft zerstreuenden Beobachtung des Thatsächlichen sich zu verflachen. Die zweite Hälfte der bezeichneten Periode musste daher anstreben, dass gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen; in der Sichtung, Ordnung, Verschmelzung, und man darf wohl sagen, in der eigentlichen Verwerthung des erworbenen Materials hat sie ihre ruhmvolle Aufgabe gesucht und gefunden.

In dem systematischen Lehrgebäude, welches auf den unsterblichen Arbeiten Berzelius's in der Mineralchemie, als breiter Grundlage, fusste, hatten die Entdeckungen der früheren Periode alle ihre Stätte gefunden und in seinem luftigen Fachwerk schien den Beobachtungen kommender Generationen hinreichender Raum aufgespart. Man hätte glauben können, zu einem Abschluss gekommen zu sein; der Rahmen war gegeben und es handelte sich nur darum, ihn auszufüllen. Da erschloss der schöpferische Geist unseres grossen Landsmanns ein neues, fast unbegrenztes Gebiet der Forschung, in das bisjetzt nur ganz vereinzelte Wegesucher eingedrungen waren. Die Periode der organischen Chemie war gekommen, mit welcher der Name Liebig's für alle Zeiten unzertrennlich verbunden ist.

Wer den Forschungen auf diesem neuen Gebiete mit Aufmerksamkeit gefolgt ist, wird sich erinnern, wie in einer grossen Reihe der ersten Arbeiten die Traditionen der Mineralchemie *sich fast* ausschliesslich spiegelten. Man unter-

suchte die Gebilde des thierischen Organismus und der Pflanze mit der ausgesprochenen Absicht in ihnen das bereits bekannte Verhalten, die bereits ermittelte Zusammensetzungsweise der Mineralkörper wieder zu finden. Ueberall dieselben Anschauungen, dieselben Methoden, ja dieselbe Form des Ausdrucks. Die organische Chemie, in ihrer Entfaltung, glich einem jüngern, an dem Vorbilde der ältern Schwester heranreifenden Kinde. Allein das Verhältniss des Geschwisterpaares sollte sich bald anders gestalten. In der Wissenschaft wie im Leben trägt schon einmal die jüngere Schwester, für eine Zeit wenigstens, den Preis davon. Die organische Chemie in ihrem ersten Erblühen fesselte mit unwiderstehlicher Gewalt die besten Forscherkräfte der werdenden Generation, während sich die Mineralchemie für eine Reihe von Jahren auf einen kleineren Kreis treugebliebener Anhänger beschränkt sah. Nur in diesem gewaltigen Zuge, in diesem vollständigen Aufgehen der ganzen Forscherlust jener Zeit in der neu aufgeschlossenen Richtung, findet das unerhörte Wachsthum des neuen Zweiges unserer Wissenschaft einigermassen Erklärung. Wo gestern kaum der Wald gelichtet war, erhob sich heute schon eine prachtvolle Stadt mit grossen Plätzen und weitauslaufenden Strassen und noch viel weiter gehendem Zukunfts-Bauplan.

Eine so mächtige Bewegung konnte nicht lange die alte Bahn einhalten. In einer jeden der in raschem Fluge einander folgenden Arbeiten, welche dem jungen Wissenschaftszweige zu Gute kamen, entwickelten sich neue Anschauungen, welche Anfangs nur wenig, bald aber mehr und mehr, von den auf dem Gebiete der Mineralchemie gesammelten Vorstellungen abwichen. Was Anfangs willkommener Fingerzeig gewesen, wurde nachgerade unerträglicher Zwang. Das neugewonnene Material musste sich der alten Form schon noch einige Zeit bequemen, allein bald wurde es immer weniger schmelzbar und wollte unter der alten Behandlung nicht länger flüssig werden. Es mussten sich neue Behandlungsweisen des Stoffes, neue Methoden der Untersuchung gestalten, neue Formen des Ausdrucks, deren Werth sich sehr bald auch an dem alten Material erproben sollte. Das Bedürfniss konnte nicht ausbleiben, die Zusammen-

setzung und das Verhalten der Mineralkörper von dem Standpunkte aus zu betrachten, auf welchen die Erforschung der Pflanzen- und Thiergebilde geführt hatte. Die Rückwirkung der organischen Chemie auf die unorganische hatte begonnen; der Augenblick war gekommen, in welchem, ähnlicher Dienste eingedenk, die jüngere der ältern Schwester als Führerin dienen durfte. Wohl niemals ist eine Schuld der Dankbarkeit mit höheren Zinsen abgetragen worden!

Der erste Vortheil, den die Mineralchemie dieser Wendung der Dinge verdankte, war der erneute Zuzug frischer Kräfte. Die beiden grossen Felder, in welche sich das Gebiet der chemischen Erscheinungen noch immer spaltete, erfreuten sich wieder einer gleichmässigeren Bebauung, und ein stets innigeres Zusammenwachsen der getrennten Theile zu einem vereinten Ganzen war die unmittelbare Folge. Jede neue Arbeit, ob im Bereich der unorganischen oder organischen Chemie ausgeführt, musste dazu beitragen die künstliche Grenze zu verwischen, welche die successive Entwicklung der Chemie nach zwei so verschiedene Richtungen hin gezogen hatte. In den Herzen der Chemiker war die Schranke zwischen unorganischer und organischer Chemie gefallen; und wenn sie diese Theilung nichtsdestoweniger beibehielten, und wohl auch beibehalten werden, so erkennen sie dieselbe doch nur als eine conventionelle, der Gewohnheit gerechte Abgrenzung eines gewaltigen Gebietes an, auf welchem überall dieselben Kräfte thätig sind und überall dieselben Gesetze herrschen.

Es ist hier der Ort nicht dem Strome der chemischen Forschung auch nur aus der Ferne zu folgen; die Länge seines Laufes und die Gewalt der Strömung, die Zahl der Windungen und die Mannigfaltigkeit der Verzweigungen verbieten ein solches Beginnen. Noch weniger dürfen wir uns an den mächtigen Schwingungen betheiligen, in welche die allgemeineren chemischen Anschauungen durch die rasch aufeinanderfolgenden Entdeckungen versetzt wurden. Versuchten wir es diese schwankenden Gestalten zu umrahmen, wir würden statt scharfumrissener Zeichnungen nur eine Reihe *von Nebelbildern* erhalten.

Wohl aber verlohnt es sich schon einen Augenblick bei den beruhigteren Vorstellungen zu verweilen, welche die Gegenwart zur Geltung gebracht hat und in denen sich die moderne Forschung mit Vorliebe bewegt.

Wie schon bemerkt war Bewältigung der Fluth von Thatsachen, welche die Beobachtungen so vieler eifriger Arbeiter gebracht hatten, eine Hauptaufgabe der letzten Jahrzehnde. Wir sehen die Wissenschaft nach Waffen ringen um sich des Materials zu erwehren, unter dessen Wucht sie zu erliegen drohte. Diese boten sich zunächst in dem erneuten und erweiterten Studium der volumetrischen, im Gegensatz zu der bisher vorwaltend betrachteten ponderalen, Zusammensetzung der chemischen Verbindungen. In der organischen Chemie, welche eine überwiegende Anzahl flüchtiger Verbindungen aufzuweisen hat, war man allmählich zu der Anfangs kaum klargefassten, dann aber vollkommen bewussten Uebereinkunft gekommen, die Zusammensetzung der Körper in der Weise zu formuliren, dass die Formeln die Gewichte gleicher Volume derselben im gasförmigen Zustande darstellten. Wohl schien es einige Verbindungen zu geben, welche sich dieser Darstellungsweise nicht anschmiegen wollten, allein bei genauerer Prüfung traten diese scheinbaren Ausnahmen rasch und ungezwungen in die Reihe der aequivolum-formulirbaren Körper zurück. So allseitig war der Werth dieser Darstellungsweise anerkannt, dass man seit Jahren die Bestimmung des Gas-volumgewichts oder der Dampfdichte als den sichersten Anhaltspunkt für die Ermittlung der Formel eines Körpers betrachtete. Eine Ausdrucksweise, welche für die grosse, unter dem Namen „organische Verbindungen" begriffene Körpergruppe zu allgemeinster Geltung gekommen war, sollte sie sich nicht in ähnlicher Weise für die Körper der unorganischen Natur bewähren? In die Bezeichnungen der einfachsten flüchtigen Mineralverbindungen hatten sich die seltsamsten Anomalien eingeschlichen. Während die Formeln des Wassers und des Grubengases z. B. die Gewichte je eines Volums dieser Verbindungen darstellten, drückten die Formeln der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks die Gewichte je zweier Volume aus. In ähnlicher Weise bezeichneten die Symbole

des Chlors, des Stickstoffs die Gewichte eines Volums dieser Elemente, während man bei dem Sauerstoff gewohnt war, das Gewicht eines halben Volums zu symbolisiren. Die Inconsequenz dieser Darstellungsweise war nicht unbemerkt geblieben. Mehr als einmal hatte man sich bemüht die Formeln in vergleichbarer Weise zu schreiben. Berzelius selbst hatte den Versuch gemacht, allein der Boden war nicht hinreichend vorbereitet, um die Aussaat seiner Ideen zur Reife zu bringen. Diese Vorbereitung hatten die Arbeiten der organischen Chemie vollendet. Die Erkenntniss liess sich nicht länger mehr zurückdrängen, dass die Formeln aller flüchtigen Verbindungen, ob der organischen ob der unorganischen Natur angehörig, um vergleichbar zu werden, die Gewichte gleicher Gasvolume repräsentiren müssen und dass selbst die Elemente sich in Formeln symbolisiren lassen, welche, was das dargestellte Volum angeht, mit den Formeln der Verbindungen in Einklang stehen. Indem diese Erkenntniss zur Ueberzeugung wurde, hatte die chemische Anschauung eine Reihe von Vortheilen errungen, unter denen die Anbahnung einer gleichförmigen äquivolumen Notation nicht der kleinste Gewinn war. In dieser veränderten Ausdrucksweise tritt uns zum ersten Male die schärfere Fassung und Sonderung der Begriffe Molekül, Atom und Aequivalent in willkommener Weise entgegen. Bisher waren diese Begriffe, wenn man sie überhaupt gesondert hatte, aufs Unerquicklichste mit einander verschwommen. Aber selbst die Typentheorie, in der die neue Chemie einen ihrer schönsten Triumphe feiert, fusst in letzter Instanz ebenfalls wieder auf dem Boden der volumetrischen Studien, deren Ergebnisse sich in der neuen Notation darstellen. So lange die Körper mit verschiedenem Maasse gemessen wurden, konnten sie, ihrer Structur nach wenigstens, nicht mit einander verglichen werden. Erst mit der Einführung eines gemeinsamen Maasses, erst mit Aufstellung äquivolumer Formeln wurde diese Vergleichung möglich, konnte sich der Gedanke entwickeln, die Körper nach ihrer Structur zu classificiren. So gestalteten sich denn die typischen Gruppen der modernen Chemie, Gruppen, in denen sich scheinbar so ganz unähnliche Verbindungen zusammen-

finden, dass man bei ausschliesslicher Betrachtung der physikalischen Eigenschaften und oft selbst des chemischen Verhaltens auch nicht die entfernteste Beziehung zwischen ihnen geahnt hätte. An die Spitzen dieser Gruppen treten gewisse Körper, ausgezeichnet durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung, durch ihre hervorragenden Eigenschaften, durch die Allgemeinheit ihrer Verbreitung. Die Chlorwasserstoffsäure, das Wasser, das Ammoniak und, innerhalb gewisser Grenzen, das Grubengas schienen vor Allen solcher prototypen Stellung gewachsen. Die eigenthümliche Structur einer jeden dieser Verbindungen, in denen wir, Stufe um Stufe, mit der wachsenden Zahl zusammentretender Volume gesteigerte Verdichtung repräsentirt finden, lässt sich ungezwungen in einer fast unübersehbaren Kette der mannigfaltigsten Körper verfolgen, jeder einzelne seiner Zusammensetzung, seinen Eigenschaften nach von dem andern verschieden und alle doch wieder durch ein gemeinsames Band zu einem Ganzen verschlungen. Es war gewiss keine Zufälligkeit, dass man die Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zu diesen typischen Structurmodellen wählte. Der Wasserstoff ist für den Chemiker Normalelement geworden. Der leichteste aller Körper dient der Wasserstoff längst allgemein als Ausgangspunkt für die Gasvolumgewichte, die Aequivalentgewichte, in gewissem Sinne selbst, für die Molekulargewichte und überdies als Maass der Quantivalenz der Elemente; die Beweglichkeit seiner Atome, die Leichtigkeit endlich, mit welcher er unter den mannigfaltigsten Bedingungen, ersetzt werden kann, erleichtert den Uebergang, auf dem Wege des Versuchs, von den Prototypen zu selbst den entferntesten Gliedern der zugehörigen Gruppe. Die in der Chlorwasserstoffsäure, in dem Wasser, im Ammoniak, im Grubengas mit dem Wasserstoff vereinigten Elemente, das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff, der Kohlenstoff sind ihrerseits wieder typische Elemente, wie ihre Wasserstoffverbindungen typische Verbindungen sind. Ein jedes derselben steht an der Spitze einer Gruppe von Elementen, welche sich in ihrem Verbindungsbestreben den Elementartypen auf das Engste anschliessen. In der

typischen Auffassung der Körper, in der Conception von Elementartypen einerseits und Verbindungstypen andrerseits, war der Chemie ein Mittel der Sichtung, der Ordnung, mit einem Wort ein additionelles Classificationsprincip zugewachsen, wie sie es bis dahin nicht besessen, und welches dem Lernenden das Gebiet der Wissenschaft in kürzerer Zeit und mit grösserem Erfolge zu durchmessen erlaubte, als es ihm vor 20 Jahren, zu welcher Zeit die Chemie nur erst einen geringen Bruchtheil ihres gegenwärtigen Umfanges erlangt hatte, möglich gewesen wäre.

Reformen in der Wissenschaft wie im Staate vollenden sich nicht ohne Kampf. Kein Wunder also, wenn wir während der letzten Decaden die Forscher auf dem Gebiete der Chemie in heftiger Fehde entbrannt sehen. Ein jeder ist bereit für seine Meinung einzustehen, für die Ansichten seiner Partei eine Lanze zu brechen. In zwei grossen Feldlagern zumal stehen sich die chemischen Streiter einander gegenüber, auf der einen Seite, neben den blind am Alten festhaltenden, die starken, weil gemässigten Vertreter des Bestehenden, auf der andern Seite, neben den Alles überstürzen wollenden, die bewussten Vorkämpfer einer neuen Zeit. Auf beiden Seiten handelt es sich um die theuersten Interessen. Die Einen glauben die Heiligthümer der Wissenschaft zu vertheidigen, den Andern scheint die umgeformte Lehre der einzige Weg zum Heile. Daher denn ein hartnäckiger, nicht immer ohne Bitterkeit geführter Kampf. Anfangs ist es ein fast vereinzelter Apostel, der lange tauben Ohren predigt, den man, als seine Stimme zu vernehmlich wird, nach altem Brauch verspottet und misshandelt, den man, als seine Worte in andern Herzen zu zünden beginnen, mit den schärfsten Waffen bekämpft. Allein das erste Auftreten des kühnen Reformers kann auch nicht ein glückliches genannt werden; was Gerhardt zunächst abging war das Element der Versöhnung. In diesem ungestümen und leidenschaftlichen Geiste hatten die Ueberzeugungen so tiefe Wurzeln geschlagen, dass er ihnen nöthigen Falles mit Feuer und Schwerdt Geltung verschafft hätte. Statt sich mit der Abstellung von Missbräuchen zu begnügen, wollte er Alles umgeschaffen sehen; und nur gar zu

häufig versagte er dem Guten die volle Anerkennung, weil es nicht neu war. Die Geringschätzung der Ansichten Anderer rächte sich in der verzögerten Annahme des seinigen. In der That war es oft weniger die Lehre als der Lehrer, den man bekämpfte. Allein der Wahrheit blieb doch zuletzt der Sieg. Trotz aller Angriffe seiner Gegner, trotz seiner eignen Fehler, brachen sich Gerhardt's Ideen langsam aber sicher Bahn. In erster Zeit war es ein kleines Häuflein, das sich um ihn schaarte, bald aber wuchs die Zahl seiner Anhänger in allen Landen. Es war zumal die Jugend, welche, den frischen Lebenshauch in Gerhardt's Ansichten fühlend, von allen Seiten unter seine Fahnen strömte. Allein auch die gereifteren Geister konnten der überzeugenden Kraft, welche diesen Ansichten innewohnte, nicht länger widerstehen. Die Entscheidung des Kampfes liess nicht mehr auf sich warten. Den Neuerern ward ein Sieg, der nicht glänzender gedacht werden kann. Ansichten, gegen welche vor wenigen Jahren noch die Mehrzahl der Chemiker im Felde gestanden hatte, wurden jetzt, wir dürfen es dreist sagen, von Allen anerkannt, von den Meisten getheilt, von Vielen auf das Eifrigste vertreten.

Die Entwickelung meiner eigenen wissenschaftlichen Bestrebungen ist in die stürmische Periode gefallen, die ich in flüchtigen Umrissen zu zeichnen versucht habe. Als Lerner wie als Lehrer habe ich sie mit durcherlebt. Wenn ich in den ersten Jahren derselben nur wenig Sympathien für die neuen Ideen hegte, so war der Grund zum Theil in den Verhältnissen gegeben, unter denen ich die frühesten chemischen Eindrücke empfing, zum Theil aber auch und vorzugsweise in besonderen Lebensbedingungen, welche auf meine Anschauungen nicht ohne Einfluss bleiben konnten. Meine ersten Studienjahre gehen in die Zeit zurück, in welcher die Schule Liebig's auf dem Höhepunkt ihrer Blüthe stand; ein günstiges Geschick hatte mich in die Nähe des berühmten Meisters geführt, dessen Spuren bescheidentlich und in weitester Ferne zu folgen fortan die Aufgabe meines Lebens ward. Die Giessener Schule, welche ihren grössten Ruhm auf dem Boden des Versuchs gefunden hatte, konnte sich nur langsam mit den Ideen des französischen

ormers befreunden, welche sich in der That damals noch wiegend auf dem Fittige der Speculation bewegten. Das roffe Auftreten Gerhardt's gegen den verehrten Leh- war auch nicht geeignet, unter dessen Schülern Anhän- für die neuen Ansichten zu gewinnen. Rein persönliche lingungen übten in meinem besonderen Falle kaum ge- geren Einfluss. Es war in jener Zeit, dass ich, der Auf- lerung eines unter den Auspicien des Prinzen Albert ildeten englischen Vereins Folge leistend, nach London rsiedelte, um dort eine Schule der Chemie nach deut- em Muster begründen zu helfen. Wenn ich an die Er- nisse jener Zeit, an die Anregungen zurückdenke, welche dem neuen Wirkungskreise und einem glücklichen Ver- r mit den Koryphäen der englischen Wissenschaft, welche der Belehrung von Männern wie Faraday und Gra- m verdanke, wenn ich mir die Eindrücke zurückrufe, die zum ersten Male das Bild der Chemie in ihren mannig- hen und innigen Beziehungen zu dem grossartigen Leben englischen Volkes entgegenführten, so kann ich nicht hin, die ersten Jahre meines Aufenthalts in der Weltme- pole als die interessanteste Periode meines Lebens zu be- chten. Allein für eine selbstständige Betheiligung an den lichen Aufgaben der Wissenschaft, für eine kritische ifung der grossen Reformvorschläge, welche immer drin- der wurden, war jene Periode nur wenig geeignet, da t und Kraft dem Unternehmen gewidmet waren, welches h nach England gerufen hatte. Denn gerade wie selbst- ndige experimentale Forschung die fruchtbarste Mutter ener Ideen ist, so liefert sie uns auch den sichersten Prüf- n für die richtige Beurtheilung der Ideen Andrer. So n es, dass mir erst später, nachdem die neuzugründende stalt die Gefahren ihrer Geburt und die ängstliche Periode r Kindheit überstanden hatte, als die mir anvertraute gabe, durch thatkräftige Theilnahme einiger der edelsten nner Englands, innerhalb gewisser Grenzen wenigstens, r erfreulichen Lösung entgegengereift war, mit der Wie- aufnahme meiner Experimental-Untersuchungen der wahre n und die ganze Tragweite der Gerhardt'schen An- ten zum klaren Bewusstsein kam. Wie hätte ich zögern

können, die volle Berechtigung dieser Bewegung anzuerkennen, als mir die Ergebnisse eigener Arbeiten aus dem Spiegel der neuen Anschauungen in viel schärferen Umrissen entgegentraten? Eine jede der Untersuchungen, welche die begeisterten Forscher jener Drangperiode in solcher Fülle brachten, lieferte weiteres Material, an dem sich die neue Betrachtungsweise aufs Glänzendste bewährte. Der persönliche Verkehr, in den ich um diese Zeit mit Gerhardt trat, konnte nicht verfehlen, meinen Anschluss an die neue Schule zu beschleunigen. Ob und wie weit meine Arbeiten zur Entfaltung dieser Schule ihr Schärflein beigetragen haben, darüber erlaube ich mir kein Urtheil, wohl aber bekenne ich gern und frei, dass ich in ihren Lehren die mächtigsten Anregungen zu neuer Forschung, die willkommensten Fingerzeige für richtige Beurtheilung beobachteter Erscheinungen, endlich den einfachsten Ausdruck für die Darstellung gewonnener Resultate gefunden habe. In der That sind die Vortheile dieser Darstellungsweise so gross, die Kraft- und Zeitersparniss für den Lernenden sowohl als für den Lehrer so bedeutend, dass es mir, und zwar namentlich auch in meiner neuen Stellung als Akademiker, eine Pflicht ist, zur allgemeinsten Verbreitung der Anschauungen der modernen Chemie in weitestem Umfange nach besten Kräften mitzuwirken. Obwohl fast überall anerkannt, sind doch diese Anschauungen noch sehr weit davon entfernt zu allgemeiner Geltung und namentlich zum alltäglichen Gebrauch in der Schule gekommen zu sein. Hier bleibt noch unendlich viel zu thun übrig. Die Ausbildung des neuen Systems für die Zwecke des Unterrichts ist eine Aufgabe, die bis jetzt erst sehr lückenhaft gelöst ist. In den Grenzgebieten, auf denen die Chemie andern Disciplinen die Hand reicht, sind die Wellen der mächtigen Brandung, die sich im engeren Kreise unserer Wissenschaft selbst schon wieder zu beruhigen beginnen, nur erst ganz schwach fühlbar geworden, in einigen sind diese Wellen noch gar nicht angelangt. Auch in diesem Sinne ist daher der Thätigkeit weiter Spielraum geblieben.

LXXIV.

Analyse eines Natronsäuerlings von Nassau a. d. Lahn.

Von

Dr. **F. Muck.**

Im Laufe dieses Jahres war ich mit der Untersuchung eines Wassers aus der Nähe der Stadt Nassau beauftragt. Ich theile das Resultat der Analyse dieses Wassers mit, welches das Bemerkenswerthe bietet, dass es zwar an sich keinen *absolut*, aber wohl einen *relativ* hohen Mangangehalt (Mangancarbonat) zeigt, — relativ hoch in Bezug auf das gleichzeitig vorhandene Eisenoxydulcarbonat, dessen Menge es p. p. um das Zweiundeinhalbfache übertrifft. Das Vorwiegen von Mangan gegen Eisen überhaupt, zeigen zwar einige, wenn auch nur wenige Mineralwasser. Es sind diess indessen, soweit mir aus der Durchsicht zahlreicher Analysen bekannt geworden, stets nur solche, die entweder *gar nicht* zu den sogenannten alkalischen Wässern zu rechnen sind, oder aber, wenn diess der Fall, sind es dann Wasser von weit geringerem Gehalt an kohlensaurem Alkali, und dann meist einem gleichzeitig weit grösseren an Schwefelsäure, der die Annahme von Mangancarbonat kaum zulässig erscheinen lassen dürfte.

Das Wasser von Nassau ist, frisch geschöpft, vollkommen klar, und trübt sich beim Stehen an der Luft bald bräunlich.

Mittlere Temperatur 16° C.

Spec. Gew. 1,00122.

In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 100 Th.	In 7680 Gran = 1 Pfd.	
Kohlensaures Natron	1,06616	8,18811	
Kohlensaurer Kalk	0,31421	2,41313	
Kohlensaure Magnesia	0,21065	1,61780	
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00274	0,02104	
Kohlensaures Manganoxydul	0,00676	0,05191	
Chlornatrium	0,11439	0,87851	
Schwefelsaures Natron	0,02793	0,21050	
Schwefelsaures Kali	0,03430	0,26942	
Thonerde	0,00060	0,00461	
Phosphorsäure	0,00083	0,00637	
Kieselsäure	0,01088	0,08356	
Summe der festen Bestandth.	1,78945	13,74496	
Freie und halbgeb. Kohlensäure	1,32178	10,15127	= 21,480 C. Z.
Organische Substanz	Spur	Spur	

Baryt, Strontian, Lithion, Jod, Brom, Fluor waren selbst in grösseren Wassermengen nicht nachweisbar.

Der, wie schon erwähnt, bei einem ziemlich stark alkalischen Wasser ungewöhnlich hohe Mangangehalt (Mangancarbonat) dürfte Beachtung verdienen, indem die physiologische Bedeutung des Mangans, welches von Millon, Vauquelin und vielen Andern allenthalben im thierischen Organismus nachgewiesen ist, wohl kaum in Frage zu stellen ist. Bekanntlich hat er auch durch verschiedene Manganpräparate Anwendung in der Therapie gefunden.

LXXV.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

Notiz über die Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen.

Von

W. Lossen.

Ulex veröffentlichte in diesem Journal Bd. 95. S. 367 eine Arbeit, durch welche er den Beweis liefern will, dass Kupfer im Thierreiche überall verhanden sei. Die folgenden Versuche, welche ich angestellt habe, lassen diese Angaben als unrichtig, oder mindestens als unerwiesen erscheinen. 125 Grm. Ochsenfleisch wurden in einer Platinschale auf einem Gestelle von Messing über einem Bunsen'schen Brenner verkohlt, die Asche mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand auf dem Filtrum nochmals weiter verbrannt, bis zur vollständig weissen Asche; dieselbe wurde sodann mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, erwärmt, mit etwas Wasser übergossen, filtrirt und das Filtrat nun weiter auf die von Ulex angegebene Weise auf Kupfer untersucht. Der Erfolg zeigte, dass in diesem Falle Kupfer vorhanden war. Herr Professor Heintz, dem ich meinen Versuch mittheilte, machte mich darauf aufmerksam, dass bei der sehr langdauernden Verkohlung, sowohl durch die Flamme des Bun-

sen'schen Brenners, als auch durch die Anwendung eines Gestells von Messing, Kupfer eingeführt worden sein könne, was mir auch bei der deutlich grünen Flamme sehr wahrscheinlich erschien.

Ich nahm daher eine zweite Menge (125 Grm.) in Arbeit, die ebenso behandelt wurde, wie die erste, nur mit dem Unterschiede, dass, statt eines Bunsen'schen Brenners von Messing, einer von Glas, und statt eines Gestells von jenem Metall, ein eisernes in Anwendung kamen. Kupfer konnte ich bei letzterem Versuche, selbst durch die empfindlichsten Reagentien nicht auffinden; ich schreibe daher die Wahrnehmung desselben bei dem ersten Versuch lediglich den angewandten Apparaten von Messing oder Kupfer zu. Da Ulex, wie besonders bemerkt, sich eines Bunsen'schen Brenners zur Verkohlung bedient hat und er nicht angiebt, dass er aus anderem Material, als dem gewöhnlichen, nämlich Messing, bestanden habe, so ist vorauszusetzen, dass auch bei seinen Versuchen Kupfer von den Apparaten in die auf Kupfer zu untersuchende Asche gelangt und daher sein Schluss, das Kupfer sei im Thierreiche allgemein verbreitet, unrichtig ist.

Weitere Versuche, die mit Eiern angestellt wurden, bestätigten oben Gesagtes vollkommen. Das Gelbe von zwei Eiern wurde unter Anwendung eines gläsernen Brenners und eisernen Gestells verkohlt; die Asche mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand völlig eingeäschert, sodann die Asche mit reiner Soda vermischt und in der innern Löthrohrflamme vermittelst eines Bunsen'schen Brenners und eines Messing-Löthrohrs, auf Kohle geschmolzen; beim Zerreiben und Abschlämmen der Masse in einem Achatmörser, fanden sich Kupferflitter vor. Bei diesem Versuche konnte Kupfer durch das Löthrohrblasen eingeführt worden sein; der Versuch wurde daher wiederholt, mit der Abänderung, dass die in Gebrauch kommenden Gegenstände von Glas waren, in diesem Falle konnte ich bei mehreren Versuchen kein Kupfer auffinden.

Um das Resultat noch deutlicher in's Auge springen zu lassen, wurde reine Soda mittelst Messinglöthrohr und Messingbrenner anhaltend auf Kohle in der innern Flamme

geglüht. Beim Zerreiben und Schlämmen wurden Kupferflitter deutlich wahrgenommen. Dagegen ergab sich, dass bei Anwendung eines gläsernen Löthrohrs und gläsernen Brenners, dieselben nicht aufgefunden werden konnten.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass bei Untersuchungen auf Spuren von Kupfer in organischen Substanzen kupferne oder Kupfer enthaltende Apparate gänzlich vermieden werden müssen. Da Ulex diess nicht gethan hat, so sind seine Versuche über den Kupfergehalt thierischer Substanzen gänzlich unbrauchbar. Dass nicht überall, wie Ulex meint, in thierischen Substanzen Kupfer vorkommt, weisen obige Versuche nach. Sie können aber natürlicher Weise nicht die Abwesenheit des Kupfers in allen thierischen Theilen darthun. Wo Kupfer in thierischen Theilen vorkommt, wo nicht, bleibt daher noch eine offene Frage.

LXXVI.

Ueber das Hydroxylamin*).

Von

Dr. **W. Lossen**,

Assistent am Universitätslaboratorium zu Halle.

(Aus den Monatsberichten der Berliner Akademie. Juli 1865.)

Nach den bisherigen Beobachtungen wirkt der nascirende Wasserstoff auf Salpetersäure entweder in der Weise, dass niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen, indem der Salpetersäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen wird; oder aber in der Weise, dass unter gänzlicher Abscheidung des Sauerstoffs und Aufnahme von Wasserstoff Ammoniak entsteht. Unter geeigneten Umständen lässt sich jedoch ein Körper erhalten, welcher in der Mitte steht zwischen den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und dessen Wasserstoffverbindung, ein Reductionsproduct der Salpetersäure, welches Wasserstoff aufgenommen hat, ohne dass be-

*) O = 16; S = 32; C = 12.

reits aller Sauerstoff abgeschieden ist. Diesen Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel NH_3O repräsentirt wird, nennt Lossen *Hydroxylamin*.

Das Hydroxylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther. Bisher hat Lossen auf 5 Gewichtstheile Salpeteräther 12 Gewichtstheile Zinn und 50 Gewichtstheile wässerige Salzsäure von 1,124 sp. Gew. angewandt. Das Gemisch erhitzt sich nach kurzer Zeit stark, ohne dass erhebliche Quantitäten von Wasserstoff entwickelt werden. Aus der, nach beendigter Einwirkung vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit krystallisiren nach hinreichendem Einengen zuerst reichliche Mengen von Salmiak, sodann das in Wasser sehr leicht lösliche salzsaure Hydroxylamin. Dasselbe wird vom Salmiak vollständig getrennt, indem man aus der Lösung beider Körper in absolutem Alkohol den Salmiak durch Platinchlorid fällt, mit welchem das salzsaure Hydroxylamin sich nicht verbindet.

Sieht man ab von dem Aethyl des Salpetersäureäthers, welches einfach gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, so lässt sich für die Bildung des Hydroxylamins die Gleichung

$$NHO_3 + 6H = NH_3O + 2H_2O$$

aufstellen.

Das salzsaure Hydroxylamin krytallisirt aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in spiessigen Krystallen oder auch in breiten Blättern; beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man deutlichere, prismatische Krystalle. Die Analyse desselben führte zu der Formel NH_3O, HCl. — Wird eine Lösung desselben mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad abgedampft, so entsteht schwefelsaures Hydroxylamin, leicht krystallisirt zu erhalten durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung. Aus den Analysen ergiebt sich die Formel $2NH_3O$, H_2SO_4. — Salpetersaures Hydroxylamin, dargestellt durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber, ist in Wasser wie in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und konnte noch nicht krystallisirt erhalten werden. — Das oxalsaure Salz kry-

stallisirt aus heiss gesättigter wässeriger Lösung in schönen Prismen. Die Analyse ergab die Formel $2NH_3O, C_2H_2O_4$. —

Es muss noch dahingestellt bleiben, ob das Hydroxylamin sich rein darstellen lässt. Jedenfalls ist dasselbe ein wenig beständiger Körper. Wird die concentrirte Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, so entsteht sofort eine lebhafte Entwickelung von Stickstoff, während gleichzeitig Ammoniak gebildet wird; bei verdünnteren Lösungen tritt die Zerzetzung nur allmählich ein. Im wesentlichen wird sich diese Zersetzung durch die Gleichung

$$3NH_3O = NH_3 + 2N + 3H_2O$$

ausdrücken lassen. — Wird aus einer Lösung des schwefelsauren Hydroxylamins die Schwefelsäure genau mit Barytwasser ausgefällt, so erhält man eine Lösung des Hydroxylamins, welche etwas beständiger ist. Sie kann gekocht werden, ohne dass eine lebhafte Zersetzung bemerklich wird: bei der Destillation derselben geht ein Theil des Hydroxylamins unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, daneben wird auch Ammoniak gebildet.

Wie es einerseits leicht gelingt, aus dem Hydroxylamin Ammoniak zu erhalten, so tritt aus demselben nicht minder leicht Stickstoff in Verbindung mit Sauerstoff aus. Wird trocknes salzsaures Hydroxylamin mit ausgeglühtem Kupferoxyd zusammengerieben, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit eine langsame Gasentwicklung statt; in dem Gase lässt sich Stickoxyd leicht nachweisen.

Das Hydroxylamin ist eine sauerstoffhaltige Base, welche sich von den sauerstoffhaltigen Metalloxyden wesentlich unterscheidet durch die Art, wie es sich mit Säuren verbindet. Während bei der Verbindung jener mit Säuren Wasser austritt, verbindet sich das Hydroxylamin, wie das Ammoniak, mit den Säuren ohne Ausscheidung von Wasser. Wir kennen in den sauerstoffhaltigen organischen Basen eine Klasse sauerstoffhaltiger Körper, welche sich ebenso wie das Ammoniak und Hydroxylamin verhalten. Man leitet diese Körper von dem Ammoniak ab, indem man an

nimmt, dass dessen Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Radicale vertreten sei. Die Ausscheidung solcher sauerstoffhaltiger Radikale aus mehreren Alkaloiden, sowie die grosse Zahl künstlich dargestellter organischer Basen rechtfertigt diese Annahme. Das Hydroxylamin schliesst sich an diese Körper an. Dasselbe ist ein Ammoniak, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das kohlenstofffreie Radikal HO vertreten ist. Diesem Radikal hat man längst den Namen Hydroxyl beigelegt, und der Verbindung NH_3O kommt deshalb mit demselben Recht der Name Hydroxylamin zu, wie der Verbindung NCH_5 der Name Methylamin.

LXXVII.

Ueber die Phenylchlorüre.

Von

N. Sokoloff, stud. med.

(Aus d. Bullet. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg.)

Die vorliegende Arbeit ist durch die widersprechenden Angaben hervorgerufen, welche sich bei verschiedenen Autoren über die beiden Phenylchlorüre finden, deren eines durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylalkohol (Laurent u. Gerhardt, Ann. d. Ch. **75**, 79), das andere aber durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol entsteht (H. Müller, Zeitschrift für Chem. und Pharm. **7**, 65).

Laurent und Gerhardt geben nämlich an, dass ihr Phenylchlorür schon durch Wasser und schneller durch Kali allmählich eine Zersetzung erleide, wobei Phenol wieder auftrete und Chlorkalium gebildet werde. Riche dagegen sagt in seinen Beiträgen zur Geschichte des Phenols und Benzols (Zeitsch. f. Chem. u. Pharm. **4**, 639), dass er das Phenylchlorür von Laurent und Gerhardt auf keine Weise durch Kali zersetzen konnte, und Church endlich (Ann. d. Ch. u. Ph. **128**, 216) erklärt die beiden Phenyl-

chlorüre in allen von ihm untersuchten Beziehungen für identisch und zersetzbar durch Kali in alkoholischer Lösung.

So widersprechende Angaben führen aber nothwendig zu dem Schlusse, dass die Natur der beiden Phenylchlorüre noch nicht hinreichend erkannt sei, und ich habe es daher unternommen auszumitteln, ob diese beiden Körper in der That identisch, oder nur isomer seien.

Die Materialien zu meinen Untersuchungen wurden auf folgende Weise dargestellt.

Das Produkt der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenol wurde fractionirt und nur das unter 145° C. siedende angewendet. Nach der Behandlung mit starker Kalilauge wurde es mit Wasser gewaschen, und da es sich noch mit Spuren einer fremdartigen Substanz verunreinigt zeigte, über Aetzkali in Stücken destillirt.

Phenylchlorür aus Benzol wurde nach der von Müller angegebenen Methode dargestellt, welche sehr gute Ausbeute giebt, wenn man mit dem Einleiten von Chlor aufhört, sobald eine herausgenommene Probe in schwacher Kalilösung zu Boden sinkt. Das Product wurde fractionirt und ebenfalls nur das unter 145° C. siedende in Arbeit genommen. Um die letzten Spuren von Jod daraus abzusondern, wurde das Chlorür über Aetzkali in Stücken destillirt.

Bei der Analyse dieser Körper wurden folgende Resultate erhalten.

0,268 Grm. Phenylchlorür aus Phenol gaben
CO_2 = 0,626 Grm., entspr. C = 0,1706 Grm. od. 63,67 p.C.
H_2O = 0,110 Grm., „ H = 0,013 Grm. od. 4,85 p.C.
Die Formel C_6H_5Cl verlangt C = 64 p.C., H = 4,44 p.C.

0,205 Grm. Phenylchlorür aus Benzol gaben
CO_2 = 0,480 Grm., entsp. C = 0,1308 Grm. od.6 3,8 p.C.
H_2O = 0,088 Grm., „ H = 0,0097 Grm. od. 4,74 p.C.
Die Formel C_6H_5Cl verlangt 64 p.C. und 4,44 H.

Nachdem ich mich auf diese Weise von der Reinheit der Körper überzeugt hatte, untersuchte ich ihre physikalischen Eigenschaften. Beide sind klare, bewegliche Flüssigkeiten von angenehmen, aromatischem Geruche, welcher jedoch bei beiden nicht ganz derselbe ist. Beim Erkalten bis zu — 15° C. werden sie nicht fest. Der Siedepunkt

des Chlorürs aus Benzol liegt bei 132,5° C., der des Chlorürs aus Phenol bei 136° C., beide bei 767 Mm. Barometerstand bestimmt. Die specifischen Gewichte der beiden Körper sind bedeutend verschieden, denn ich fand für:

	Chlorür aus Benzol.	Chlorür aus Phenol.
bei 0° C.	= 1,1499.	1,1199.
+10° C.	= 1,1347.	1,1085.
+20° C.	= 1,1258.	1,099.
+30° C.	= 1,1188.	1,092.

In ihren chemischen Eigenschaften sind beide Körper hinsichtlich mehrerer Reactionen ganz ähnlich. Aus der Beschreibung der Reinigung derselben ergiebt sich schon, dass sie von Aetzkali weder in wässriger Lösung, noch in Stücken zersetzt werden, und, wie folgende Versuche beweisen, verhält auch eine alkoholische Kalilösung sich ganz ebenso.

10 Grm. der Phenylchlorüre wurden in einem Kölbchen eine halbe Stunde lang mit starker alkoholischer Kalilauge gekocht; es bildete sich hierbei keine Spur von Chlorkalium, die Flüssigkeiten waren immer klar und theilten sich nach dem Erkalten in zwei Schichten. Nach dem Zusatze von Wasser sank die obere, aus verändertem Phenylchlorür bestehende Schicht zu Boden, und bei der Wägung wurden davon 9,5 Grm. erhalten. Auf diese Weise gelang also die Reaction nicht.

Es wurden nun je 5 Grm. der Phenylchlorüre mit alkoholischer Kalilösung in Röhren eingeschmolzen und diese drei Tage lang bis 170° C. erhitzt, worauf sie geöffnet und die in Kölbchen ausgegossenen Flüssigkeiten mit Wasser vermischt wurden. Die gebildeten öligen Schichten waren unveränderte Phenylchlorüre, und ihre Mengen betrugen 5 Grm. Ferner wurden je 5 Grm. der beiden Phenylchlorüre mit essigsaurem Silber in Röhren eingeschmolzen und die Röhren während 24 Stunden bis 170° C. erhitzt. Im Verlaufe dieser Zeit konnte ich keine Spur einer Reaction bemerken, und das Gewicht der Phenylchlorüre fand ich unverändert.

Nach diesen Reactionen ist es klar, dass das Phenylchlorür aus Phenol, obgleich es durch Einwirkung von PCl_5 entsteht, kein Chloranhydrid, sondern ein wahres metaleptisches Chlorproduct des Benzols ist.

Die Reaction von Salpetersäure auf diese Körper ist ungleichartig. Die Salpetersäure, welche ich bei meinen Untersuchungen gebrauchte, war von 1,49 sp. G. Auf ein Vol. Phenylchlorür nahm ich $1\frac{1}{2}$ Volum Säure und untersuchte die Einwirkung derselben sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei erhöhter Temperatur. Die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur wurde so angestellt, dass die kalte Säure in Kölbchen gegossen und dann eine entsprechende Menge von Phenylchlorür zugesetzt wurde, so dass sie zwei Schichten bildeten, worauf die Kölbchen mit einem Kühlapparate in Verbindung gebracht und alles 24 Stunden lang der Ruhe überlassen wurde. Bei dieser Reaction fand keine merkliche Temperaturerhöhung und keine Bildung von rothen Dämpfen statt. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und dabei nahezu gleiche Resultate erhalten.

21 Grm. Phenylchlorür aus Benzol und eine entsprechende Menge Salpetersäure bildeten nach 24 Stunden noch zwei Schichten, beim Umschütteln aber lösten sie sich ohne Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit. Als diese nun in kaltes Wasser gegossen wurde, schied sich eine schwere Schicht gelben Oeles aus, welches nach einigen Minuten zum grossen Theile erstarrte. Das Gewicht dieses festen, aus langen weissen Krystallnadeln bestehenden Productes betrug 21 Grm. und die Menge des flüssigen, aus dem festen abgepressten 9 Grm. Das bei dieser Reaction entstehende Oel ist eine gelbe, dicke Flüssigkeit von angenehmen, sehr an Nitrobenzid erinnerndem Geruche. Das relative Verhältniss der festen und öligen Producte war bei allen Versuchen sehr beständig.

10 Grm. Phenylchlorür aus Phenylalkohol und eine entprechende Menge Säure bildeten nach Verlauf von 24 Stunden ebenfalls noch zwei Schichten, welche beim Umschütteln sich ohne Erwärmung klar in einander lösten; diese Flüssigkeit wurde ebenfalls in kaltes Wasser gegossen, das dadurch ausgeschiedene dicke, gelbe Oel gab aber bei langem Stehen nur wenig krystallinisches Product, dessen Gewicht nur 0,5 Grm. betrug, während das flüssige Product 15 Grm. wog. Letzteres ist ein gelbes dickes Oel, von an-

genehmen, an Phenylchlorür und Nitrobenzid erinnerndem Geruche.

Wenn man das Oel, welches man aus Phenylchlorür aus Benzol erhält, zu Salpetersäure sowohl von gewöhnlicher als auch erhöhter Temperatur giesst, so löst es sich darin leicht auf, ohne rothe Dämpfe zu entwickeln, und nach Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert aus, was ich aus der unveränderten Quantität desselben schloss. Wenn man aber das Oel aus Phenylchlorür zu gelinde erhitzter Salpetersäure giesst, so entwickeln sich rothe Dämpfe und auf Zusatz von Wasser schlägt sich nun ein gelbes Oel nieder, welches nach einigen Stunden grösstentheils krystallinisch erstarrt. Die so gebildeten Krystalle entsprechen ganz denjenigen, die aus Phenylchlorür bei directer Einwirkung von Salpetersäure entstehen, und diese Reaction veranlasste mich, jenes Oel nicht als ein reines Product, sondern als ein Gemisch von unverändertem Phenylchlorür und Nitroproducten zu betrachten. Fractionirte Destillation bestätigte diese Meinung, indem das Oel sich dabei in Phenylchlorür, in festes und flüssiges Nitroproduct trennen liess. Wenn man 1 Theil Phenylchlorür aus Phenol vorsichtig und in kleinen Portionen in 3 Theile warmer, starker Salpetersäure von von 1,49 sp. Gew. einträgt, nach vollständigem Auflösen bis zum Kochen erhitzt und darauf in kaltes Wasser giesst, so bekommt man ein Oel, das nach dem Erkalten beinahe zur Hälfte seines Gewichts zu krystallinischen Nadeln erstarrt; das Flüssigbleibende verändert sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure nicht weiter.

Dieses letztere Verfahren giebt demnach ein besseres Mittel zur Erhaltung von festem Nitroproducte aus Phenylchlorür aus Phenol, wenigstens wenn man Salpetersäure von der angegebenen Stärke nimmt. 15 Grm. Phenylchlorür gaben auf diese Weise 11 Grm. flüssiges und 7 Grm. festes Product.

Nach diesen Untersuchungen ist es klar, dass das Phenylchlorür aus Benzol schon bei der gewöhnlichen Temperatur von Salpetersäure vollständig nitrirt wird; Phenylchlorür aus Phenol hingegen widersteht unter denselben Umständen energisch der Einwirkung von Salpetersäure, und

nur ein höchst kleiner Theil desselben wird nitrirt, während der grösste Theil davon unverändert bleibt.

Die festen Nitroproducte sind in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Alkohol aber lösen sie sich leicht auf, und nach dem Erkalten scheiden sie sich vollständig in Form von zolllangen, weissen krystallinischen Nadeln aus. Sie wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann zur Analyse verwendet.

0,615 Nitroproduct aus Phenol gaben:

CO_2 = 1,041 Grm., entsprechend C = 0,2838 Grm.
H_2O = 0,1515 Grm., „ H = 0,0168 Grm.

Dieses Resultat entspricht der Formel

$C_6N_4(NO_2)Cl$.

Berechnet	Gefunden
C_6 = 45,71 p.C.	C = 46,16 p.C.
H_4 = 2,54 p.C.	H = 2,73 p.C.

0,286 Grm. Nitroproduct aus Benzol gaben:

CO_2 = 0,482 Grm.., entsprechend C = 0,1314 Grm.
H_2O = 0,078 Grm., „ H = 0,0087 Grm.

Dieses Resultat entspricht also ebenfalls der obigen Formel.

Berechnet	Gefunden
C_6 = 45,71 p.C.	C = 45,94 p.C.
H_4 = 2,54 p.C.	H = 3,04 p.C.

0,465 Grm. Nitroproduct aus Phenol gaben 31,8 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 8,58 p.C. Stickstoff. Die Formel

$C_6H_4(NO_2)Cl$

verlangt = 8,89 p.C.

0,458 Grm. Nitroproduct aus Benzol gaben 31,8 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,0399 Grm. oder 8,71 p.C. Stickstoff.

0,167 Grm. Nitroproduct aus Benzol gaben bei der Verbrennung mit Aetzkalk 0,152 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0378 Grm. oder Chlorsilber, entsprechend 0,0378 Grm. oder 22,63 p.C. Chlor. Die Formel verlangt 22,54 p.C.

0,297 Grm. Nitroproduct aus Phenol gaben 0,271 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0667 Grm. oder 22,47 p.C. Chlor.

Die beiden Mononitrophenylchlorüre destilliren ohne

Zersetzung. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte derselben sind einander ganz ähnlich. Sie schmelzen bei 85° C. und bei 75° C. fangen sie an zu erstarren. (Riche giebt für den Schmelzpunkt von Mononitrophenylchlorür aus Phenol 78° C., und für den Erstarrungspunkt 74° C. an.)

Die öligen Producte, welche gleichzeitig mit den krystallinischen Nitrokörpern entstehen, habe ich noch nicht untersucht. Die Resultate ihrer genauen Untersuchung sowohl, als meiner weiteren Arbeit über die festen Mononitroproducte werde ich binnen Kurzem mittheilen.

Die Einwirkung von kochender Salpetersäure auf die Phenylchlorüre wurde in mit Kühlvorrichtungen versehenen Retorten vorgenommen. Auf einen Theil Phenylchlorür wurden zwei Theile Salpetersäure von 1,49 sp. Gew. genommen und die Chlorüre vorsichtig und in kleinen Portionen zu der erwärmten Säure gegossen. Nachdem die abdestillirte Flüssigkeit drei mal in die Retorte zurückgegossen worden war, ging nur Salpetersäure allein ohne Phenylchlorür in die Vorlage über, und nun wurde der Inhalt der Retorte in kaltes Wasser gegossen.

Aus dem Producte von 20 Grm. Phenylchlorür aus Benzol schied sich durch Wasser eine gelbe, ölige Schicht auf den Boden aus, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Menge des krystallinischen Productes, welches nichts anderes als das Mononitroproduct ist, betrug 9 Grm.; die des flüssigen Productes war aber bei dieser Reaction viel grösser ausgefallen, als bei der vorhergehenden, denn sie betrug 20 Grm.

Aus 20 Grm. Phenylchlorür aus Phenol habe ich auf dieselbe Weise keine Spur von krystallisirendem Nitroproducte erhalten; das ganze Product dieser Reaction ist ein gelbes, nach Nitrobenzid riechendes Oel, dessen Menge 28 Grm. betrug. Diese Operationen wurden vier mal wiederholt und gaben stets beinahe gleiche Resultate. Es verhalten sich also die Phenylchlorüre auch gegen kochende Salpetersäure nicht gleichartig.

Die bei dieser Reaction erhaltenen flüssigen Producte konnte ich ebenfalls noch nicht untersuchen, wahrscheinlich sind sie aber mit den vorherbeschriebenen identisch.

Wenn man die oben beschriebenen Eigenschaften der Phenylchlorüre aufmerksam in Erwägung zieht, kann man weder Laurent's und Gerhardt's, noch A. H. Church's Meinungen von der Constitution dieser Körper theilen, sondern kann diese Substanzen, ihren Reactionen zufolge, nur als wahre metaleptische Chlorproducte des Benzols betrachten. Endlich wird man zugeben müssen, dass diese Körper wegen der Verschiedenheiten ihres Kochpunktes, ihres specifischen Gewichtes und ihres Verhaltens gegen Salpetersäure nicht identisch, sondern nur isomer sind. Wenn aber die Gruppe NO_2 in diese isomeren Körper eingeführt wird, so erhält man aus beiden ein und dasselbe krystallinische Nitroproduct.

LXXVIII.
Ueber das Xylol.

Xylolschwefelsäure. Nitro-Xylol. Bromxylol. Methyl-Benzyl identisch mit Xylol.

Die Untersuchungen, welche F. Beilstein über das Xylol jüngst unternommen, hatten den Zweck, über die vielerlei sich widersprechenden und unsichern Angaben bezüglich der Eigenschaften und Derivate dieses Kohlenwasserstoffs Aufklärung zu verschaffen. (Annal. d. Chem. u. Pharm. **133**., 32.)

Bekanntlich schwanken die Angaben über den Siedepunkt des Xylols, aus verschiedenen Rohmaterialien dargestellt, zwischen 126,2° (Church) und 140° (H. Müller).

Der Verfasser gewann das zu seinen Versuchen dienende Xylol aus Steinkohlenöl, welches zuvor schon mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt war, durch 6 bis 8malige Rectification über Natrium und fractionirte Destillation. Es siedete das Oel zuerst bei 82°, dann bei 111°, dann bei 141° constant, und von diesen drei Antheilen diente der letzte zur Gewinnung völlig reinen Xylols, indem man ihn in Xylolschwefelsäure verwandelte und diese der trocknen Destillation unterwarf; denn diese Verbindung hat

dieselbe Eigenschaft wie die Benzylschwefelsäure, in hoher Temperatur den Kohlenwasserstoff völlig rein zu liefern.

Die Analysen des bei 141° siedenden Fractionsproductes (90 p.C. Kohlenstoff und 10,1 Wasserstoff) entsprechen mehr der Zusammensetzung des Cumols als des Xylols, und daher erklären sich auch die Annahmen der meisten Chemiker, dass der über 140° siedende Theil des Steinkohlenöls Cumol sei. Dennoch ist derselbe nichts anderes als Xylol, durch sehr wenig eines wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffs verunreinigt. Letzterer schwimmt auf der Flüssigkeit, wenn man das Destillat mit Schwefelsäure behandelt, wobei Xylol in die Verbindung geht, und lässt sich selbst wieder in zwei Theile fractioniren, von denen der eine grössere aus $C_{20}H_{22}$ oder $C_{22}H_{24}$, der andere aus $C_{20}H_{16}$ besteht.

Das aus der Xylolschwefelsäure gewonnene reine Xylol hat folgende Eigenschaften: Spec. Gew. bei $+21°=0{,}8668$, Siedepunkt $= 139°$. Demnach sind die Siedepunktsdifferenzen der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenöls, wie man sie bisher gewöhnlich angegeben findet, zu corrigiren und zwar auch für das Benzin nach Freund's sorgfältigen Versuchen und sie lauten:

		Differenz
Benzol	82°	
		29
Toluol	111°	
		28
Xylol	139°	

Die Siedepunkte Church's: Benzol 80,8°, Toluol 103,7°, Xylol 126,2°, Cumol 148,4°, Cymol 170,7° scheinen mit nicht genügend reinem Material ermittelt zu sein.

Xylolschwefelsäure stellte Wahlforss aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff dar. Sie krystallisirt und ist in Wasser ausnehmend leicht löslich.

Xylolschwefelsaures Bleioxyd $C_{16}H_9PbS_2O_6$, bei 115° getrocknet; ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch directe Sättigung der rohen Xylolschwefelsäure bereitet.

Das *Barytsalz* bildet kleine Krystalle $C_{16}H_9BaS_2O_6 + \dot{H}$, die über Schwefelsäure ihr Krystallwasser abgeben und ziemlich leicht in Wasser sich lösen.

Das *Kalksalz ist* in Wasser äusserst leicht löslich und

wird am besten aus Alkohol krystallisirt. Es besteht aus $C_{16}H_8CaS_2O_6$.

Das *Kupferoxydsalz*, ebenfalls sehr leicht in Wasser löslich, scheidet sich aus weingeistiger Lösung in glänzenden grünblauen Krystallen aus $C_{16}H_8CuS_2O_6 + 6\dot{H}$.

Terephtalsäure entsteht, wie schon früher von Rössler beobachtet wurde, bei Behandlung des Xylols mit 4 Theilen zweifach chromsaurem Kali und 5,5 Th. mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die Bereitung geschieht in einem mit aufrechtem Kühler verbundenen Kolben und das Kochen dauert mehrere Tage. Nach Abdestillation des unverändert gebliebenen Xylols wird der Kolbeninhalt mit Soda behandelt und die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure übersättigt, wobei die Terephtalsäure niederfällt. Die durch erneutes Lösen in Natron und Ausfällen durch Salzsäure gereinigte Säure hat alle Eigenschaften, wie sie Müller (Ann. de Chem. **121**. 86) angiebt.

Das *Ammoniaksalz* bildet kleine glänzende Krystalle $C_{16}H_4(NH_4)_2O_8$ bei langsamem Verdunsten der Lösung.

Das *Kalksalz* fällt bei Wechselzersetzung nieder und ist nur in 1214 Th. Wasser von $+6^0$ löslich. Aus heisser Lösung scheidet es sich in kleinen Krystallen aus $C_{16}H_4Ca_2O_8 + 6\dot{H}$.

Das *Barytsalz* scheidet sich bei langsamer Verdunstung in concentrisch gruppirten Krystalltafeln aus $C_{16}H_4Ba_2O_8 + 8\dot{H}$ und ist ebenfalls wenig in Wasser löslich (1 Th. in 355 Th. Wasser von $+5^0$).

Das Steinkohlenöl scheint das geeignetste Material zur Darstellung der Terephtalsäure und braucht nicht eben stark gereinigt zu werden, denn durch etwaige Anwesenheit von Toluol würde höchstens eine Verunreinigung von Benzoësäure, die durch Destillation mit Wasser leicht zu entfernen ist, veranlasst werden.

Nitroxylol. Wenn die Lösung des Xylols in rauchender Salpetersäure mit Wasser vermischt wird, fällt zuerst ein schweres Oel nieder, welches nach langer Zeit Krystalle von *Binitroxylol* absetzt. Das flüssig bleibende ist meist *Mononitroxylol* und kann durch Wasserdämpfe von dem erste-

ren völlig abdestillirt werden. Es bildet ein schweres gelbes Oel.

Salpeter-Schwefelsäure verwandelt die beiden genannten sehr leicht in *Trinitroxylol*, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 177° schmilzt, und mit Schwefelammonium *Dinitroxylidin* $C_{16}H_7(NO_4)_2(NH_2)$ und *Nitroxylendiamin* $C_{16}H_7(NO_4)(NH_2)_2$ liefert.

Das von Bussenius und Eisenstuck (s. dies. Journ. **80**, 337) aus Petroleum dargestellte Trinitropetrol ist nichts anderes als Trinitroxylol, und ihre gelbe Base ist identisch mit Dinitroxylidin. Das letztere ist jedoch keine Base, sondern wie Dinitranilin ein indifferenter Körper.

Bromxylol $C_{16}H_9Br$ bildet sich nach Wahlforss sehr leicht, wenn mit Wasser übergossenes Xylol vorsichtig und tropfenweis mit Brom vermischt und dabei kalt gehalten wird. Das entstandene schwere Oel wird mit viel Wasser destillirt, wobei zuerst Xylol und zuletzt Bromxylol übergeht. Die untersinkende ölige Substanz wird vom Wasser abgehoben, entwässert und stellt das reine Präparat dar.

Bromxylol ist farblos, von 1,335 spec. Gew. bei + 21°, von 212° Siedepunkt (nicht ganz ohne Zersetzung) und besitzt in der Wärme einen beissenden, thränenreizenden Geruch.

Die Vermuthung, dass, so wie das Toluol identisch ist mit Methylphenyl, das Xylol es mit Aethylphenyl sein möchte, hat sich durchaus nicht bestätigt, wie auch schon Fittig und Tollens in ihren früheren Versuchen darüber es angaben. Dagegen hat neuerdings Fittig mit E. Glinzer (Ann. d. Chem. und Pharm. **133**, 47.) Versuche angestellt, den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{10}$ aus Bromtoluol und Jodmethyl mittelst Natrium zu gewinnen, und dieses Product $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ ist in der That sehr verschieden von Aethylphenyl $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$, aber soweit die Versuche reichen völlig identisch mit Xylol. Es siedet bei 139°, hat bei 19,5° das sp. Gew. = 0,8621, giebt mit Schwefelsäure eine Säure, die ganz dasselbe Barytsalz liefert, wie Xylolschwefelsäure, nitrirt sich mit rauchender Salpetersäure eben so leicht wie Xylol und

giebt eine flüssige (Mono-) und feste (Binitro-) Verbindung, welche letztere aus Alkohol in messbaren glänzenden Krystallen von 93° Schmelzpunkt anschiesst.

Um den Unterschied zwischen Xylol und Aethylphenyl recht deutlich zur Anschauung zu bringen, hat R. Fittig nachträglich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**., 222.) das reine Aethylphenyl der Einwirkung speciell derjenigen Substanzen unterworfen, mit denen das Xylol charakteristische Veränderungsproducte giebt und die Verschiedenheit derselben unzweifelhaft festgestellt.

So ist z. B. das Oxydationsproduct des Aethylphenyls durch Chromsäure nichts anderes als Benzoësäure und diess sucht der Verfasser so zu erklären, dass bei der Einwirkung zuerst die Alphatoluylsäure und späterhin, (wie diess ja schon bekannt ist) aus dieser Bittermandelöl und Benzoësäure sich bilden. Auf ähnliche Weise möge auch das Xylol sich zuerst in Noad's Toluylsäure verwandeln, und diese ohne Verlust an Kohlenstoff in Terephtalsäure übergehen. Letztere Oxydation beobachteten auch Warren de la Rue und Müller am Cymol.

Das bromirte Aethylphenyl $C_{16}H_9Br$ ist ein schweres farbloses Oel von nahezu 200° Siedepunkt, welches mit noch mehr Brom sich verbindet.

Die einfache nitrirte Verbindung des Aethylphenyls siedet bei 233° ohne Zersetzung. Die Bi- und Trinitro-Verbindungen bilden sich nur schwierig und sind beide flüssig.

LXXIX.

Notizen.

1) Ueber die Wirkung des Lichts auf Schwefelblei, mit Bezug auf das Conserviren der Gemälde.

Von Dr. David S. Price.

Zu der Beschäftigung mit der Wirkung des Lichtes auf Schwefelblei wurde ich durch Beobachtungen geführt, die ich in dem unter meiner Verwaltung stehenden techno-

logischen Museum des Krystallpalastes zu Sydenham zu machen Gelegenheit hatte. Die dort befindlichen, mit Bleiweiss gestrichenen Glaskästen nämlich behielten, trotz der aus den darin ausgestellten Präparaten entweichenden schwefelhaltigen Dämpfe doch ihre weisse Farbe völlig bei, soweit sie nicht vor dem Lichte geschützt waren. So waren z. B. in dem die Schwefelsorten enthaltenden Kasten nur diejenigen Stellen geschwärzt, welche von den mit der Bezeichnung versehenen Cartons bedeckt waren, im Uebrigen war der Kasten vollständig weiss geblieben. Dasselbe fand sich in den mit vulkanisirtem Kautschuk, Wolle, Wollenfabrikaten, Haaren und anderen thierischen schwefelhaltigen Producten gefüllten Kästen. Von einem auf durchscheinendes Papier gezogenem Blatt der Guttaperchapflanze hatte sich so eine ziemlich genaue Photographie auf dem Boden des Kastens. gebildet. Zur Bestätigung dieser Beobachtungen, und um zugleich über Ursache und Zeitdauer der Erscheinung Aufklärung zu erhalten, ebenso, um die Wirkung von farbigem Licht auf Schwefelblei kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt:

Ein mit Bleiweiss-Oelfarbe angestrichenes Brett, wurde mehrere Stunden lang der Wirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, bis die ganze Fläche gleichförmig chocoladenbraun geworden war, dann mit verschieden gefärbtem Glas, und an einer Stelle mit einem undurchsichtigen Mittel bedeckt, während ein anderer Theil unbedeckt blieb. Das Ganze wurde nun dem hellen Tageslichte ausgesetzt.

Nach achttägiger Einwirkung ergab sich, dass die rothen Strahlen gar nicht, die blauen aber vollständig das Schwefelblei zu Bleiweiss umgewandelt hatten, während die gelben nur wenig, und noch weniger die violetten gewirkt hatten.

Trocknendes Oel befördert die Umwandlung sehr, indem eine mit Schwefelblei und einer dünnen Schicht von Leinöl überstrichene Fläche schon nach einigen Tagen gebleicht ist.

Gesottenes Leinöl erfordert noch weniger Zeit, dass aber die Anwesenheit von Oel nicht nothwendiges Erforderniss ist, geht daraus hervor, dass auch Wasserfarbe,

wenn auch in längerer Zeit erst, dieselben Erscheinungen zeigt.

Von verschiedenen Seiten schon ist die Bemerkung gemacht worden, dass Gemälde in ihren hellen Partien in dunklen Räumen sich schwärzen, durch Einwirkung des Lichts aber ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen, was auch durch den directen Versuch nachgewiesen werden kann. So wurde z. B. ein Gemälde so lange mit einer Schwefelwasserstoffatmosphäre in Berührung gelassen, bis es dunkelbraun geworden war, und dann theilweise mit Papierstreifen beklebt, der Wirkung des Lichts ausgesetzt, wobei sich eben ergab, dass die vor dem Licht geschützten Stellen dunkel geblieben, die nicht geschützten aber wieder hell geworden waren.

Die Wichtigkeit dieser Thatsachen für das Aufbewahren von Gemälden in Gallerien, Kirchen und in Privathäusern ist klar, und besondere Berücksichtigung werden sie bei der Anlage neuer Sammlungen von Gemälden verdienen.

Nachschrift.

Die Erfahrungen des Verf. vorstehenden Artikels sind ganz im Einklange mit den zuerst von Schönbein in seiner Schrift: „Ueber den Einfluss des Sonnenlichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs etc." Basel 1850. (im Auszuge dies. Journ. **51**, 267) mitgetheilten Beobachtungen. D. Red.

2) Ueber die freiwillige Entfärbung der Lakmustinctur.

Stan. Meunier (Compt. rend. t. **59**, p. 591) beobachtete bei Gelegenheit seiner Versuche über Molekulardiffusion, dass durch Salzsäure geröthete Lakmustinctur, welche sich in einer engen Röhre befand, nach kurzer Zeit sich entfärbte. Er glaubte anfangs, dass durch eine noch unbekannte Substanz vielleicht Chlor frei geworden wäre und dieses die Entfärbung hervorgebracht hätte; vergleichende Versuche mit völlig reiner Salzsäure und solcher, die etwas Chlor enthielt, zeigten aber, dass die Entfärbung im Gegentheil bei Gegenwart reiner Salzsäure schneller stattfand.

Ferner beobachtete der Verf., dass sich auch die reine Lakmustinctur unter gewissen Umständen von selbst entfärbt. Er brachte wässrige Lakmustinctur in eine Glasröhre von 1 M. Länge und 5 Mm. Durchmesser, verschloss die Röhre an ihrem oberen Ende und tauchte sie vertical mit dem unteren Ende in Lakmuslösung. Nach 130 Stunden waren 11 Centim. der Flüssigkeitssäule entfärbt und die folgenden 4—5 Centim. zeigten eine viel hellere Farbe als die übrige Flüssigkeit in der Röhre. Auch bei verschiedenen anderen Stellungen der Röhre zur Schale, in welcher sich die Lösung befand, zeigte sich immer, dass die Entfärbung an den Stellen begann, welche am weitesten entfernt liegen von den mit der Luft unmittelbar in Berührung stehenden Theilen und sich von da aus allmählich in der ganzen Röhre verbreitet.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen, wobei die Tinctur mit verschiedenen Substanzen gemischt wurde, zeigte sich, dass eine kleine Menge Salzsäure die Entfärbung beschleunigt, während Quecksilberchlorid und Alkohol sie auf unbestimmte Zeit zurückhalten. Nach allen Beobachtungen glaubt der Verf. schliessen zu können, dass die freiwillige Entfärbung der Lakmustinctur in einer Reduction des Farbstoffs ihre Ursache hat. Es erklärt sich bei dieser Annahme die verschiedene Wirkung der oben erwähnten beiden Salzsäuren ziemlich gut; das einige Zeit in der Flüssigkeit im freien Zustand existirende Chlor wirkt unter günstigen Umständen durch Entwickelung einer geringen Menge Sauerstoff der Reduction entgegen. Aber auch der directe Versuch zeigte, dass man es hier mit einer Reductionserscheinung zu thun habe, denn als in eine 6 Mm. weite Röhre Zinkgranalien gebracht wurden und dann mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerte Lakmustinctur zugefügt wurde war die Flüssigkeit durch den entwickelten Wasserstoff schon nach 5 Minuten entfärbt, färbte sich aber durch Schütteln in einem Kolben mit Luft sehr bald wieder und zwar violett oder roth, je nachdem die ursprüngliche Tinctur neutral oder sauer war.

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Reduction durch Mikrophyten veranlasst wird, welche den ihnen nöthigen

Sauerstoff den Substanzen in ihrer Umgebung entziehen, wenigstens deutet die in den Röhren zuweilen beobachtete kleine Vegetation und der Umstand darauf hin, dass die antiseptisch wirkenden Mittel, wie Alkohol und Quecksilberchlorid die Entfärbung verhindern.

---

3) Leichte Darstellung des Methylgases oder des Methylmethylürs.

Nach Brodie entsteht bei Einwirkung von abgekühltem Essigsäureanhydrid auf reines Baryumsuperoxyd Acetylperoxyd. Wendet man nach P. Schützenberger (Compt. rend. t. **61**, p. 478) einen Ueberschuss von Baryumsuperoxyd an und erhitzt das Gemenge, so entwickelt sich sehr regelmässig eine grosse Quantität Gas, während gleichzeitig essigsaurer Baryt entsteht. Man kann die Operation in einem gewöhnlichen 100—150 Grm. fassenden Ballon machen, der mit einer Gasleitungsröhre versehen ist.

Das Gas ist ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. eines durch Kali nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffs, der Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Methylmethylürs, $2(\text{C}H_3)$, oder Methylhydrürs zeigt. Die Reaction ist folgende:

$$2\left[\begin{matrix}\text{C}_2H_3O\\ \text{C}_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big] + 2BaO_2 = \underset{4\text{ Vol.}}{\text{C}_2O_4} + \underset{2\text{ Vol.}}{\text{C}_2H_6} + 2\left(\begin{matrix}\text{C}_2.H_3O\\ Ba\end{matrix}\right\}O\Big).$$

Berichtigungen.

In der Abhandlung des Herrn Dr. Frank über Pflanzenschleime:

Seite 490 Zeile 4 von unten statt Convexität liess **Concavität.**

„ 497 „ 6 von oben ist hinter Gummi einzuschalten: **zum Theil der Cellulose.**

In Bathke's Mittheil. Bd. XCV, 1.

Seite 2 Zeile 10 von oben statt sauer reagirt lies **alkalisch reagirt.**

„ 4 „ 18 v. unten statt selendithions. l. **selendithionigsauren.**

„ 8 „ 11 v. unten statt selendithions. l. **selendithionigsauren.**

„ 10 „ 8 v. oben statt schwefligsaurem l. **schwefelsaurem.**

„ 20 „ 13 v. oben statt desselben l. **derselben.**

„ 27 „ 13 v. unten statt $KaO, SeSeO_5$ l. KaO, S_2SeO_5.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1865.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XCIV—XCVI.

94-96

1865
94, 95, 96

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

A.

Abieten (Maly) **96**, 154.

Abietinsäure, Anhydrit ders. (Maly) **96**, 140; Verb. mit Glycerin (Maly) **96**, 146; Krystallform ders. (Maly) **96**, 161; :: Phosphorchlorid (Maly) **96**, 151; Untersuchung über dies. (Maly) **96**, 145.

Acetoglyceral (Harnitzky u. Mentschutkin) **96**, 58.

Aceton, Synthese dess. (Friedel) **96**, 62.

Acetonitrilbromür (Engler) **94**, 64.

Acetopyrophosphorige u. Acetopyrophosphorsäure (Menschutkin) **96**, 421.

Acetylmaclurin (Hlasiwetz) **94**, 96.

Ackererde, Analyse ders. von Spalt u. Hersbruck in Bayern (Wheeler) **94**, 391.

Aconitsäure u. Citronensäure, über dies. (Gentele) **96**, 300.

Adelpholith, ein Niobsäuremineral u. Malakon (Nordenskjöld) **95**, 122.

Adipinamid (Arppe) **95**, 207.

Adipinsäure (Arppe) **95**, 205.

Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleïnsäure, über dies. (Gentele) **96**, 299.

Aequivalent, des Ilmenium (Hermann) **95**, 79; des Indium (Winkler) **94**, 8; des Niobium (Hermann) **95**, 79; des Thorium (Delafontaine) **94**, 197.

Aether, über eine neue allgemeine Eigenschaft ders. (Gal) **95**, 293; gemischte, über einige nichtgesättigte Verbindungen aus der Gruppe ders. (Reboul) **94**, 446; isomere, über die Siedepunkte ders. (Wanklyn) **94**, 269; vierbasisch kohlensaurer (Bassett) **94**, 470; zusammengesetzte, Natur ders. (Wanklyn) **94**, 263.

Aether u. Anhydrite, neue Darst. ders. (Broughton) **94**, 270.

Aethyläther, adipinsaurer (Arppe) **95**, 208; azelainsaurer (Arppe) **95**, 201; phosphorsaurer, Darstellung dess. (Limpricht) **96**, 256.

Aethylenviolett, über dass. (Vogel) **94**, 450.

Aethyloxyd, vierbasisch kohlensaures aus Chlorpikrin (Bassett) **94**, 470.

Aethylwasserstoff u. Methyl, Identität ders. (Schorlemmer) **94**, 426.
Aethylthymol (Jungfleisch) **96**, 365.
Aethyltropin (Kraut) **96**, 431.
Aetzkali u. Aetznatronlauge, Darstellung reiner — (Graeger) **96**, 168.
Aeschynit, Wöhlerit u. Euxenit, Zusammensetzung ders. u. über die Zirkonerde (Hermann) **95**, 123.
Affinität, chromometrische Studien über dies. (Müller) **96**, 340.
Agriculturchemisches. Analyse der Ackererde von Spalt und Hersbruck in Bayern (Wheeler) **94**, 391; über das Athmen der Blüthen (Cahours) **95**, 248; Ueber die Farbstoffe der Blätter (Chatin u. Filhol) **95**, 376; Theorie der Gypsdüngung (Müller) **95**, 46; über die unorganischen Bestandtheile des bayerischen Hopfens (Wheeler) **94**, 385; Analysen frischer und zum Entfärben des Zuckersaftes gebrauchter Knochenkohle (Monier) **95**, 61; Zusammensetzung des Lorbeeröls (Blas) **96**, 190; Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano (Löwe) **96**, 408; zur Kenntniss der Pflanzenschleime (Frank) **95**, 479; über die Bestandtheile der Seide (Cramer) **96**, 78; Wärmeentwicklung durch Pflanzenwachsthum? organisch-gebundene Wärme (Müller) **96**, 344.
Ainalit, Mineral von Sukkula (Nordenskjöld) **95**, 122.
Alaunkrystalle, hemiedrische u. cubische (v. Hauer) **94**, 241.
Albumin, Verhältniss dess. zum Caseïn, (Schwarzenbach) **96**, 311.
Albuminoidferment des Harns, über dass. und die Function der Nieren (Béchamp) **94**, 498.
Aldehyde, Wirkung ders. auf die Amine (Schiff) **95**, 251.
Alizarin, eine dems. isomere Verbindung (Martius u. Griess) **96**, 314.
Alkalien, quantitative Bestimmung ders. (Laspeyres) **94**, 193; und Magnesia, Beitrag zur Bestimmung ders. (Rube) **94**, 117.
Alkali-Molybdate, Zusammensetzung ders. (Delafontaine) **95**, 136.
Alkaloid, neues; Physostigmin aus der Calabarbohne (Hesse) **94**, 60.
Alkohole, über einige ders. (Gentele) **96**, 293.
Allantoin, :: Natriumamalgam (Rheineck) **96**, 361.
Alloxangruppe, Zersetzungsprod. der Harnsäure (Baeyer) **96**, 279.
Alluard, Bestimmung der Löslichkeit der Salze bei bestimmten Temperaturen, **96**, 34.
Allylamin, Zersetzungsproducte des Senföls (Oeser) **96**, 312.
Allylen, Wirkung von Brom u. Jod darauf (Oppenheim) **94**, 189.
Allylendijodür (Oppenheim) **94**, 191.
Allylentetrabromür (Oppenheim) **94**, 190.
Almén, A., über den Xanthingehalt der Leber **96**, 98.
Aloë, Einwirkung des Chlors auf dies. (Finckh) **96**, 253.
Aloëtinsäure, über dies. (Finckh) **96**, 377.
Ameisensäure, Synthese ders. (Maly) **94**, 442; (Berthelot) **94**, 480; über die bei der Zersetzung ders. freiwerdende Wärme (Berthelot) **95**, 379.
Ammoniak, ameisensaures, Bildung des Formamids aus dems. (Lorin) **94**, 63.

Analyse. Quantitative Bestimmung d. Alkalien (Laspeyres) **94**, 193; qualit. Trennung von Arsensäure u. arseniger Säure (Lehmann) **96**, 162; Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle (Classen) **95**, 257; Chinasulfate, ein Beitrag zur qualitativen Analyse ders. (Schwarzer) **95**, 320; Trennung des Chromoxyd von Eisenoxyd u. Thonerde (Gibbs) **95**, 357; über die Trennung des Cers von Lanthan u. Didym, **94**, 123; Trennung der Oxyde des Cerits von der Beryll-, Ytter-, Thonerde u. dem Eisenoxyde (Gibbs) **94**, 124; Didym u. Lanthan, Trennung ders. (Winkler) **95**, 410; Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von den andern Oxyden mittelst essigs. Natron, — des Kobalts vom Nickel, — des Mangans vom Kobalt, Nickel und Zink (Gibbs) **95**, 356; Bestimmung des Kalialaunes in einem Gemenge von Kali- u. Ammoniakalaun (Stolba) **96**, 43; — der Kali- u. Natronsalze mittelst Kieselflusssäure (Stolba) **94**, 24; Scheidung des Kali u. Natrons von Magnesia (Stolba) **96**, 172; Trennung von Kalium, Rubidium u. Cäsium (Redtenbacher) **94**, 442; Bestimmung des Kalks als Aetzkalk (Stolba) **96**, 39; Kieselerde, maassanalytische Bestimmung ders. (Stolba) **96**, 175; Auffindung von Kupfer in thierischen Theilen (Ulex) **95**, 367; (Lossen) **96**, 460; Bestimmung des Kupferoxydes als metallisches Kupfer (Classen) **96**, 259; Bestimmung der Magnesia u. Alkalien (Rube) **94**, 117; Abscheidung des Mangans bei analytischen Arbeiten (Rube) **94**, 246; Zusammensetzung der Alkali-Molybdate (Delafontaine) **95**, 136; Trennung der Metalle der Platingruppe untereinander (Lea) **95**, 351; Quantitat. Bestimmung des Quarzes in Silicatgemengen und Löslichkeit dess. in Phosphorsäure (Müller) **95**, 43; neue Methode, den Stickstoff in organischen u. unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff u. Wasserstoff zu bestimmen (Wheeler) **96**, 239; Trennung der Sulfate von freier Schwefelsäure durch Alkohol (Girard) **95**, 62; Scheidung der Tantal-, Niobigen u. Ilmensäure (Hermann) **95**, 68; s. a. Agriculturchemisches, Apparate, Maassanalyse, Minerale.

Analyse, qualitative, Gang ders. (Bloxam) **95**, 503.

Anatas, künstl. Bildung dess. (Hautefeuille) **96**, 50.

Anhydrite u. Aether, neue Darstellung ders. (Broughton) **94**, 270.

Anilide, über die Bildung ders. (Lauth) **95**, 384.

Anilin, Einwirkung von Chlorjod auf dass. (Stenhouse) **94**, 428.

Anilin u. Anilinfarben, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf dies. (Vogel) **94**, 83:

Anilin u. Azobenzol, Verhalten ders. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 68.

Anilin u. Nitrobenzol, Verh. ders. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 70.

Anilinblau, Wirkung der salpetrigen Säure auf dass. (Vogel) **94**, 464.

Anilinbraun, Wirkung der salpetrigen Säure auf dass. (Vogel) **94**, 465.

Anilinfarbstoffe, zur Kenntniss ders. (Städeler) **96**, 65.

Anilingrün, Wirkung der salpetrigen Säure auf dass. (Vogel) **94**, 465.

Anilinviolet, Wirkung der salpetrigen Säure auf dass. (Vogel) **94**, 464.

Antimonwasserstoff, Einwirkung von concentr. Schwefelsäure auf dens. u. Darst. dess. (Humpert) **94**, 392.
Antozon, über dass. (Osann) **95**, 55.
Apparate. Notiz über Schwefelwasserstoffentwicklung (Levoir) **94**, 191; Beschreibung u. Abbildung eines Apparates zur organischen Elementaranalyse (Warren) **94**, 257; (Wheeler) **96**, 239; (Ladenburg) **96**, 346; zur Reduction der Metalle mittelst Zinkdampf (Poumarède) **96**, 330; Flusssäureapparat zur Silicatanfschliessung (Müller) **95**, 51; Apparat, um constante Temperaturen von 30—300° zu erhalten (Allnard) **96**, 34; Apparat zur Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes (Piccard) **96**, 336.
Arbutin, Ericinon u. Chinasäure (Zwenger) **94**, 109.
Arppe, A. E., über einige Oxydationsproducte der Fette, **95**, 193.
Arsenige Säure, Einwirkung von Chlor auf dies. (Bloxam) **95**, 64.
Arsensäure u. arsenige Säure, qualitative Trennung ders. durch Schwefelwasserstoff (Lehmann) **96**, 162.
Arsen- u. Antimonwasserstoff, Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf dies. u. Darstellung eines reinen Antimonwasserstoffs (Humpert) **94**, 382.
Asche s. Agriculturchemisches.
Atakamit, Analyse dess. aus Bolivien (v. Bibra) **96**, 203.
Athmen der Blüthen (Cahours) **95**, 248.
Atmosphäre s. Luft, atmosphärische.
Atomgewicht s. Aequivalent.
Atomigkeit der Elemente, über dies. (Kekulé) **96**, 1.
Atomvolumen von Tantal, Niobium u. Ilmenium (Hermann) **95**, 99.
Atropasäure (Kraut) **96**, 431.
Atropin, über dass. (Kraut) **96**, 429.
Azelainsäure, Oxydationsproducte der Fette (Arppe) **95**, 197; und Korksäure, Einwirkung des Baryts auf dies. (Dale) **94**, 431.
Azobenzid, Einwirkung der Salzsäure auf dass. (Zinin) **94**, 314.
Azobenzol u. Anilin, Verhalten ders. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 68; u. Toluidin, Verhalten ders. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 69.
Azotoluid (Jaworsky) **94**, 284.
Azoxynaphtalid (Jaworsky) **94**, 285.

B.

Baeyer, Zersetzungsproducte der Harnsäure, **96**, 279.
Bahr, Wasium wahrscheinlich identisch mit Thorerde, **96**, 252.
Baker, W., über das Vorkommen des Nickels in Blei u. seine Gewinnung, **94**, 189.
Barbitursäure (Baeyer) **96**, 281.
Basalt, Gehalt dess. an Kupfer, Titan, Kobalt, Chrom u. Vanadin (Engelbach) **96**, 318.
Basen, alkalische u. Säuren, Cyanin als empfindliches Reagens auf dies.

(Schönbein) 95, 449; organische, über die Jodide ders. (Tilden) 96, 371.
Basset, H., vierbasisch kohlensaurer Aether, 94, 470; Wirkung von Chlorpikrin u. Chloroform auf essigsaures Kali, 95, 292.
Bauer, A., über einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2} 95, 173; über einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2} 96, 220; Reactionen des Monochloräthers, 96, 383.
Bauxit, Gewinnung der Thonerde und ihrer Verbindungen aus dems. (Deville, Merl, Bell) 95, 448.
Béchamp, A., über das Albuminoidferment des Harns u. die Function der Nieren, 94, 498; über die Weingährung, 95, 243; neue lösliche Fermente, 95, 246; neues Verfahren der Reinigung der schweren Steinkohlentheeröle u. neuer Kohlenwasserstoff in dens., 96, 211.
Bechi, E., s. Schiff.
Beilstein, F., Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls, 96, 215; über das Xylol, 96, 472.
Beilstein u. Schlun, über die isomeren Benzoësäuren, 96, 443.
Bell, s. Merl.
Benzhydrol, Benzphenon u. Benzpinakon, über dies. (Linnemann) 96, 424.
Benzhydroläther, Aethyl- (Linnemann) 96, 426.
Benzidin u. Hydrazobenzol, Verh. ders. beim Erhitzen (Städeler) 96, 72.
Benzoëäther u. Nitrobenzoëäther, Verhalten des Broms gegen dies.
Benzoësäure, über eine neue Darstellung ders. (P. u. E. Depoully) 94, 381; :: Chlorjod (Stenhouse) 94, 430; u. Benzoylchlorür, Synthese ders. (Harnitz-Harnitzky) 95, 249; u. Hippursäure, Einwirkung des Wasserstoffs auf dies. (Herrmann) 96, 267.
Benzoglyceral (Harnitzky u. Menschutkin) 96, 59.
Benzoin, Derivate dess. (Erdmann) 96, 445.
Benzoleïnsäure, (Herrmann) 96, 288.
Benzophenon, Benzhydrol, Benzpinakon (Linnemann) 96, 424.
Benzoyl, Darstellung dess. (Brigel) 96, 384.
Benzoylchlorür u. Benzoësäure, Synthese ders. (Harnitzky) 95, 249.
Benzpinakon, Benzophenon, u. Benzhydrol, über dies. (Linnemann) 96, 424.
Berard, P., s. Riche.
Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure, Zersetzung ders. im Sonnenlicht (Seekamp) 96, 192; Malein u. Aepfelsäure, über dies. (Gentele) 96, 299; u. Malonsäure, neue Bildungsweise ders. (Müller) 94, 472.
Berthelot, Synthese der Ameisensäure, 94, 480; über die bei der Zersetzung der Ameisensäure freiwerdende Wärme, 95, 379.
Beryll-, Ytter- u. Thonerde u. Eisenoxyd, Trennung ders. von den Oxyden des Cerits (Gibbs) 94, 124.
Bibarbitursäure (Baeyer) 96, 282.
Bibra, Frhr. v., über einige Kupfererze aus der Algadonbai in Bolivien, 96, 193.
Bibrombarbitursäure (Baeyer) 96, 279.

Bibrombarbitursäure-Bromwasserstoff (Baeyer) **96**, 283.
Bibrombenzidin oder Bibromazobenzid (Werigo) **96**, 319.
Bibromnaphthalin (Glaser) **96**, 439.
Bichlor- u. Monochloressigsäure, Darstellung ders. (Müller) **94**, 277.
Bihydrobrom-Tetrabromnaphthalin (Glaser) **96**, 440.
Bilifuscin, Bilihumin, Biliprasin, Bilirubin, Biliverdin (Städeler) **96**, 274.
Bimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes (Dancer) **94**, 473.
Birnbaum, C., Die Bromverbindungen des Iridiums, **96**, 207.
Bisulfobromisatyd (Gericke) **95**, 283.
Blätter, Farbstoffe ders. (Chatin u. Filhol) **95**, 376.
Blas, Zusammensetzung des Lorbeeröls, **96**, 190.
Blattgrün, Beständigkeit dess. während der Fäulniss der Blätter (Vohl) **95**, 219.
Blausäure s. Cyanwasserstoffsäure.
Blei, zur Kenntniss dess. (Stolba) **94**, 113; Krystallisation dess. (v. Dems.) **96**, 180; u. Zink, Bestimmung ders. als Schwefelmetalle (Classen) **96**, 257; u. Zinn, zur volumetrischen Bestimmung ders. (Graeger) **96**, 330.
Bleikammerschlamm, Gewinnung des Selens daraus (Böttger) **94**, 439.
Bleisaccharate, über dies. (Boivin u. Loiseau) **94**, 488.
Blondeau, Ch., über freiwillige Veränderungen der Schiessbaumwolle, **94**, 317; Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose, **95**, 189 über das Pyroxylin, **96**, 64.
Blondlot, Reinigung arsenikhaltiger Schwefelsäure, **95**, 58; über den schwarzen Phosphor, **96**, 254.
Bloxam, C. L., Chlor :: arseniger Säure, **95**, 64; Schwefelammonium :: frisch gefälltem Schwefelkupfer, **95**, 382; über den Gang der qualitativen Analyse, **95**, 503.
Blüthen, das Athmen ders. (Cahours) **95**, 248.
Blunt, Th. P., Phosphormagnesium, **96**, 209.
Bobierre, A., Zusammensetzung des in Städten, an Orten von verschiedener Höhe gesammelten Regenwassers, **95**, 318.
Bodenschlämmflüssigkeiten, die Klärung ders. (Müller) **95**, 52.
Böttger, über das Hochätzen des Zinks und das Vergolden der hochgeätzten Stellen, **94**, 440; einfache Gewinnung des Selens aus dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabriken, **94**, 439; Darstellung u. Eigenschaften des Sauerstoffs, **95**, 309; Darstellung v. Metallsuperoxyden u. Reinigung von angelaufenem Silber, **95**, 375.
Boivin u. Loiseau, über die Kalksaccharate, **94**, 483; Bleisaccharate, **94**, 488.
Bor, Verbindung dess. mit Chlor u. Brom (Nicklès) **95**, 445.
Borsäure, Einfluss ders. auf die Bestimmung der Kieselflusssäure. (Stolba) **94**, 41.
Boussingault, über d. Verschwinden brennbarer mit Sauerstoff gemengter Gase während d. langsam. Verbrenn. d. Phosphors, **94**, 336.
Braun, C. D., zur Kenntniss der Xanthokobaltverbindungen, **94**, 169;

die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure u. die Nachweisung des Traubenzuckers, **96**, 411.

Brauneisenstein, gebildet aus einem Eisennagel, Analyse dess. (Stolba) **94**, 117.

Braunit u. Hausmannit, die Zusammensetzung u. das specifische Gewicht ders. (Rammelsberg) **94**, 402.

Braunspath, Analyse dess. (Rube) **94**, 248.

Brochantit, Zusammensetz. dess. (Pisani) **94**, 504; aus Chile, über dens. (v. Kobell) **96**, 251.

Brenzweinsäure u. Bernsteinsäure, Zersetzung ders. im Sonnenlicht (Seekamp) **96**, 192.

Brigel, Hydrazosalicylige Säure, **96**, 380; Darstellung des Benzoyls, **96**, 384.

Brom :: Benzoeäther u. Nitrobenzoeäther (Naumann) **96**, 415.

Brom u. *Chlor* :: Bor (Nicklès) **95**, 445.

Brom u. *Jod* :: Allylen (Oppenheim) **94**, 189.

Bromabieten, α, (Maly) **96**, 155.

Brom- Chloracetyl, einige Derivate ders. (Gal) **94**, 248.

Bromacetylharnstoff (Baeyer) **96**, 284.

Bromalloxan (v. Dems.) **96**, 279.

Bromamasatin (Gericke) **95**, 267.

Bromerucasäure, über dies. (Otto) **96**, 446.

Bromimasatin (Gericke) **95**, 264.

Bromimesatin (v. Dems.) **95**, 265.

Bromisamsäure (v. Dems.) **95**, 273.

Bromisatin, über einige Ammoniak- u. Schwefelderivate dess. (v. Dems.) **95**, 176 u. 257.

Bromisatinsäure, über die Salze ders. u. einige Ammoniak- u. Schwefelderivate des Bromisatins (v. Dems.) **95**, 176 u. 257.

Bromsilber u. Jodsilber, Einwirkung des Ozons auf dies. (Lea) **95**, 312.

Bromxylol (Beilstein) **96**, 475.

Bronze, Analysen ders. u. eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins u. eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen der Périgord (Terreil) **94**, 314.

Brookit, künstliche Bildung dess. (Hautefeuille) **96**, 51.

Broughton, J., neue Darstellung der Aether u. Anhydrite, **94**, 270.

Brucinjodid (Tilden) **96**, 375.

Brush, J. G., über den Tephroit, **94**, 165.

Brushit, ein neues Mineral (Moore) **95**, 319.

Buchner, über einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde, **96**, 271.

Buchner, M., über das Fluorthallium, **96**, 404.

Buignet s. Bussy.

Buisson u. de *Maillard*, über die gasförmigen Producte, welche

sich aus den Reinigungsapparaten des Leuchtgases entwickeln, **95**, 508.
Bussy u. Buignet, über die Cyanwasserstoffsäure, **94**, 251.
Butylalkohol, über die Oxydationsproducte dess. (Michaelson) **94**, 50.

C.

Cäsium u. Rubidium, Krystallform der sauren weinsauren Salze ders. (Cooke) **94**, 125; Vorkommen ders. in plutonischen Gesteinen (Laspeyres u. Engelbach) **96**, 318.
Cäsium, Rubidium u. Kalium, Trennung ders. (Redtenbacher) **94**, 442.
Cadmiumlegirungen, über die leicht schmelzbaren (v. Hauer) **94**, 436.
Cadmiumoxyd, pikrinsaures (Müller) **96**, 56.
Caffein, Jodid dess. (Tilden) **96**, 371.
Cahours, über das Athmen der Blüthen, **95**, 248.
Cailletet, L., Untersuchung der in den Cämentirkästen eingeschlossenen Gase, **94**, 308.
Calabar-Bohne, über dies. (Jobst u. Hesse) **94**, 60.
Campher, ein neues Bromderivat dess. (Perkin) **95**, 381.
Carius, über die Citramalsäure u. Citraweinsäure, **94**, 106; Monosulfoäpfelsäure, **94**, 47.
Caron s. Margueritte.
Casein zum Albumin, Verhältniss ders. (Schwarzenbach) **96**, 311.
Catechin, Farbstoff des Catechu (Schützenberger u. Rack) **96**, 266.
Calvert, F. C., ein krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols, **95**, 190.
Cellulose, Wirkung der Salpetersäure auf dies. (Blondeau) **95**, 189.
Cementation, Kohlung des Eisens durch dies. (Margueritte u. Caron) **95**, 295.
Cemente, Studium über dies., (Heldt) **94**, 129 u. 202; hydraulische, Anwendung von Oel zu dens. (de Saint-Cricq-Casaux) **94**, 255.
Cer, Lanthan u. Didym, Trennung ders. (Gibbs) **94**, 123; u. Yttermetalle, über die Kohleverbindungen ders. (Delafontaine) **94**, 304.
Cerit, Trennung der Oxyde dess. von der Beryll-, Ytter- u. Thonerde u. dem Eisenoxyde (Gibbs) **94**, 124.
Cerit- u. Gadolinitmetalle, über dies. (Delafontaine) **94**, 297.
Chatin u. Filhol, über die Farbstoffe der Blätter, **95**, 376.
Chemie, neuere, zur Geschichte ders. (Hofmann) **96**, 449.
Chilenische Mineralien, Analyse ders. (Domeyko) **94**, 192.
Chinasäure, Ericinon u. Arbutin, über dies. (Zwenger) **94**, 109.
Chinasulfate, Beitrag zur qualitativen Analyse ders. (Schwarzer) **95**, 320.
Chinin, Rotationsvermögen dess. (de Vry u. Allnard) **95**, 499; Cincho-

nin, Morphium u. Strychnin, Chlorzinkverbindungen ders. (Gräfinghoff) 95, 221.
Chladnit, Analyse dess. (Smith) 95, 317,
Chlor, Einwirkung dess. auf arsenige Säure (Bloxam) 95, 64.
Chlor- u. Bromacetyl, über einige Derivate ders. (Gal) 94, 248.
Chlor u. schweflige Säure, Verhalten ders. zum Cyanin (Schönbein) 95, 404 u. 407.
Chlorbenzoësäuren, isomere, über dies. (Beilstein u. Schlun) 96, 443.
Chlorbenzol, über das einfach gechlorte — (Limpricht) 96, 416.
Chlorbenzoyl u. Phosphorchlorid (v. Dems.) 96, 382.
Chlorbromäthylen, über dass. (Müller) 94, 275.
Chlorcyan, Formel des flüssigen — (Salet) 94, 448.
Chloritgruppe, einige Mineralien ders. (Pearse) 94, 161.
Chlorjod, Einwirkung dess. auf einige organische Verbindungen (Stenhouse) 94, 428.
Chlorpikrin u. Chloroform, Wirkung ders. auf essigsaures Kali (Basset) 95, 292.
Chloroform u. Chlorpikrin, Wirkung ders. auf essigsaures Kali (v. Dems.) 95, 292.
Chlorophyll s. Blattgrün.
Chloroxynaphthalinsäure u. Phtalsäure, die Darstellung ders. im Grossen (Depoully, E. u. P.) 96, 441.
Chlorphosphorstickstoff u. seine Zersetzungsproducte (Gladstone u. Holmes) 94, 340.
Chlorwasserstoffsäure s. Salzsäure.
Chlorzinkverbindungen des Strychnins, Morphiums, Chinins u. Cinchonins (Gräfinghoff) 95, 221.
Chrenovit, künstliche Bildung dess. (Hautefeuille) 96, 54.
Chromcyanammonium u. Schwefelcyanammonium (Gentele) 96, 304.
Chromometrie. Das chromometrische Verhalten zwischen Kobalt und Nickel (Müller) 96, 344; chromometrische Studien über Affinität (v. Dems.) 96, 340.
Chromoxyd, Trennung dess. von Eisenoxyd u. Thonerde (Gibbs) 95, 357.
Chromsaure Salze, maassanalytische Bestimmung ders. (Rube) 95, 53.
Chromsesquicyanverbindungen (Stridsberg) 95, 380.
Chrysocyaminsäure (Finckh) 96, 378.
Church, A. H., über den färbenden Bestandtheil des blauen Forest-Marmor, 94, 188; über ein neues Mineral, 95, 192.
Cinchonin, Chinin, Strychnin u. Morphium, Chlorzinkverbindungen ders. (Gräfinghoff) 95, 221.
Citramal- u. Citraweinsäure, über dies. (Carius) 94, 106.
Citronensäure u. Aconitsäure, über dies. (Gentele) 96, 300.
Clasen, W. L., Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle, 96, 349.

Classen, A., zur Bestimmung von Blei u. Zink als Schwefelmetalle, **96**, 257; Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer, **96**, 259.

Cleve, P. T., über einige Rhodangoldverbindungen, **94**, 14.

Cloëz u. Pisani, über den Meteorit von Orgueil, **95**, 360.

Colorimeter, über Dehm's — (Müller) **95**, 41.

Colorimetrie, neue Ergebnisse der Complementär- — (v. Dems.) **95**, 36.

Columbit von Bodenmais, über die Säure dess. (Hermann) **95**, 73.

Columbite, Zusammensetzung verschiedener (v. Dems.) **95**, 106; von den Quarzbrüchen zu Tammela oder Somero (Nordenskjöld) **95**, 120.

Conservirung der Gemälde (Price) **96**, 476; des Holzes durch Kupfer- und Eisenvitriol (Payen) **95**, 185.

Cooke, J., jun., Krystallform der sauren weinsauren Salze des Cäsiums und Rubidiums, **94**, 125.

Coquimbit aus Gruben in Bolivien, Analyse dess. (v. Bibra) **96**, 206.

Corenwinder, Bildung von Pentathionsäure bei Zersetzung des Wassers durch Schwefel, **94**, 256.

Cramer, E., über die Bestandtheile der Seide, **96**, 76.

Cricq-Casaux, Saint-, de, Anwendung von Oel zu hydraulischen Cementen, **94**, 255.

Cuproconiumcyanür u. Cuprosoniumcyanür (Schiff u. Bechi) **95**, 255.

Cuprosoniumcyanür (Schiff u. Bechi) **95**, 255.

Cyanin :: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoff, Chlor u. schwefliger Säure (Schönbein) **95**, 385 bis 407; über einige dass. betreffende optische u. chemische Erscheinungen (v. Dems.) **95**, 454; als empfindliches Reagens auf Säuren u. alkalische Basen (v. Dems.) **95**, 449.

Cyanverbindungen des Kupfers (Lallemand) **95**, 252; (Schiff u. Bechi) **95**, 255.

Cyanwasserstoffsäure, über dies. (Bussy u. Buignet) **94**, 251; Verbindung ders. mit Jodwasserstoffsäure (Gautier) **96**, 376.

D.

Dahliablau, :: salpetrige Säure (Vogel) **94**, 465.

Dale, R. S., Einwirkung des Baryts auf Korksäure u. Azelainsäure **94**, 431.

Damour, A., u. Deville, Analyse des Parisits von Neugranada, **95**, 443.

Dancer, W., Bimethylacetal, ein Bestandtheil d. Holzgeistes, **94**, 473.

Delafontaine, M., Atomgewicht des Thoriums u. die Formel der Thorerde, **95**, 197; über die Cerit- u. Gadolinitmetalle, **94**, 297; über die Zusammensetzung der Alkali-Molybdate, **95**, 136.

Depoully, P. u. E., über eine neue Darstellung der Benzoësäure, **94**, 381; über die Darstellung der Phtalsäure u. Chloroxynaphthalinsäure, **96**, 441.

Dessaignes, V., über die Umwandlung der inactiven Weinsäure in Traubensäure, **94**, 380.
Destillationen, über fractionirte (Lea) **94**, 126.
Deville, St. Claire, H., Dissociation des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Salzsäure u. Zersetzung des Ammoniaks, **94**, 327; über die Dissociation des Kohlenoxyds, **95**, 305; über den Durchgang der Gase für feste, homogene Körper, **95**, 307; s. a. Damour u. Pébal.
Dialyse, Anwendung ders. zur Auffindung giftiger Substanzen (Reveil) **94**, 383.
Diamidsalicylsäure, über dies. (Saytzeff) **96**, 357.
Diansäure u. Unterniobsäure, zur Geschichte ders. (v. Kobell) **94**, 433; über dies. (v. Dems.) **96**, 249.
Diazosäure, Hyperbromide ders. (Griess) **96**. 379.
Dichtigkeit des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen (Maumené) **95**, 289.
Dicyansäure, über dies. (Gentele) **96**, 301.
Didym, Erbium u. Terbium, Absorptionsspectren ders. (Delafontaine) **94**, 303; u. Lanthan, über die Trennung ders. (Winkler) **95**, 410.
Dietzenbacher s. Moutier.
Digitalin, über dass. (Grandeau) **94**, 254.
Dipropionschwefelsäure (Schacht) **94**, 47.
Dittmar, W., über die Oxyde des Mangans, **94**, 345.
Distyrol aus Zimmtsäure (Erlenmeyer) **96**, 448.
Domeyko, J., Analyse Chilenischer Mineralien, **94**, 192; Meteoriten von Taltal u. Chile, **95**, 59.
Duclaux, über die Weingährung, **95**, 242.
Dürr, E., Xanthingehalt, eine Fehlerquelle bei der Titrirung des Harns nach der Methode von Liebig, **96**, 188.
Düngung s. Agriculturchemisches.

E.

Edme, Sainte-, E., elektrolytisch dargestellter Sauerstoff, **94**, 508.
Eisen, Beobachtungen über die Oxydationsstufen dess. u. deren Verbindungen mit Kieselsäure in sauren Silicaten, angestellt am sog. jüngeren Porphyr des Mühlberges bei Schwärtz unweit Halle a. d. S. (Laspeyres) **94**, 18; Kohlung dess. durch Cementation (Margueritte u. Caron) **95**, 295; neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung dess. (Winkler) **95**, 417.
Eisenerz u. Eisenstein aus den Knochenhöhlen der Périgord, Analysen ders. (Terreil) **94**, 314.
Eisenoxyd, Beryll-, Ytter- u. Thonerde, Trennung ders. von den Oxyden des Cerits (Gibbs) **94**, 124.
Eisenoxyde, kieselsaure, u. Eisenoxyd-Kalk, über dies. (Heldt) **94**, 153.

Eisenoxydsalze, Einwirkung von Ferridcyankalium auf dies., u. die Löslichkeit der Magnesia in Alkalisalzen (Warington) 94, 501.
Eisenstein u. Eisenerz aus den Knochenhöhlen der Périgord, Analysen ders. (Terreil) 94, 314.
Fiter, blauer, Pyocyanin u. Pyoxanthose, Farbstoffe dess. (Fordos) 95, 187.
Elementaranalyse, neue Methode, den Stickstoff neben Kohlenstoff u. Wasserstoff zu bestimmen (Wheeler) 96, 239; neue Methode ders. (Ladenburg) 96, 346; Beschreibung u. Abbildung eines Apparates zu ders. (Warren) 94, 257.
Elemente, über die Atomigkeit ders. (Kekulé) 96, 1.
Enargit von Coquimbo, über dens (v. Kobell) 94, 489.
Engelbach s. Laspeyres.
Engler, über Acetonitrilbromür, 94, 64.
Erbium u. sein Oxyd (Delafontaine) 94, 297; Didym u. Terbium, Absorptionsspectren ders. (v. Dems.) 94, 303.
Erdmann, Jul., über Derivate des Benzoins, 96, 445.
Ericinon, Arbutin u. Chinasäure, über dies. (Zwenger) 94, 109.
Erlenmeyer, Distyrol aus Zimmtsäure, 96, 448; s. a. Wanklyn.
Erythrin u. Pikroerythrin (Lamperter) 96, 268.
Essigäther :: Kaliumsulfhydrat (Wanklyn) 94, 267.
Euxenit, Wöhlerit u. Aeschynit, Zusammensetzung ders. u. über die Zirkonerde (Hermann) 95, 123.
Evansit, ein neues Mineral (Forbes) 95, 316.

F.

Fahlerz, Analyse dess. aus Bolivien (v. Bibra) 96, 264.
Fahlerze, Vorkommen d. Nickels u. Kobalts in dens. (Hilger) 93, 358.
Farbstoffe; Aethylenviolett aus Rosanilin (Vogel) 93, 450; des Anilins (Städeler) 96, 65; der Blätter (Chatin u. Filhol) 95, 376; ein blauer Farbstoff als Zersetzungsproduct des Naphtalins (Lea) 95, 318; über das Catechin, des Catechu (Schützenberger u. Rack) 96, 266; des blauen Eiters, Pyocyanin u. Pyoxanthose (Fordos) 95, 187; Flechten, β-Erythrin, β-Pikroerythrin, Monobromorcin (Menschutkin u. Lamparter) 96, 268; der Galle (Städeler) 96, 273; über einen gelben Farbstoff aus Rosanilin (Vogel) 94, 128; über d. Krapp (Petzholdt) 93, 211; d. Krapps (Schützenberger) 96, 263; über Morin, Maclurin u. Quercitrin (Hlasiwetz u. Pfaundler) 94, 65; ein neuer Farbstoff aus der Faulbaumrinde (Ramnoxanthin) (Buchner) 96, 271; ein grüner Farbstoff aus in Verwesung begriffenem Holze, die Xylochlorinsäure (Fordos) 94, 478; Wirkung der salpetrigen Säure auf Anilin u. Anilinfarbstoffe, das Zinalin (Vogel) 94, 453.
Faulbaumrinde, über einen neuen rothen Farbstoff (Ramnoxanthin) aus ders. (Buchner) 96, 271.

Feldmann, A., Laserpitin, 96, 435.
Feldspath, chem. mineralogische Studien über dens. (Tschermak) 94, 58.
Fermente s. Gährung.
Ferrocyanxanthokobalt (Braun) 94, 182.
Fette, Verseifung ders. durch Schwefelalkalien (Pelouze) 95, 504; Oxydationsproducte ders. (Arppe) 95, 193.
Fettsäuren, Darstellung ders. zur Kerzen- u. Seifenfabrikation (Mège-Mouriès) 94, 310.
Fibroferrit von Pallières, Analyse dess. (Pisani) 94, 503.
Fibroin aus Seide (Cramer) 96, 79.
Filhol s. Chatin.
Filtriren, eine wesentliche Beschleunigung dess. (Piccard) 96, 336.
Filtrirpapier, mineralische Bestandtheile dess. (Bloxam) 95, 504.
Finckh, die Aloëtinsäure, 96, 327; über Chrysocyaminsäure, 96, 378 Chlor u. Aloë, 96, 253.
Flechtenfarbstoffe, über einige ders. (Lamparter) 96, 268.
Finkelstein, B., über die Salze der Malonsäure, 96, 359.
Fleischextract, Preis dess., 95, 256.
Fleischflüssigkeit, einige Bestandtheile ders. (Limpricht) 96, 184.
Fluorkieselwasserstoffsäure s. Kieselflusssäure.
Fluorthallium, über dass. (Buchner) 96, 404.
Fluorwolframsaure Verbindungen, über dies. (Marignac) 94, 362.
Flusssäureapparat zur Silicataufschiessung (Müller) 95, 51.
Forbes, D., Evansit, ein neues Mineral, 95, 316.
Fordos, über die Xylochlörinsäure, 94, 478; Pyocyanin u. Pyoxanthose, die Farbstoffe des blauen Eiters, 95, 187.
Forensische Chemie s. Dialyse.
Forest-Marmor, blauer, über d. färbenden Bestandth. dess. (Church) 94, 188.
Formamid, Bildung dess. aus ameisens. Ammoniak (Lorin) 94, 63.
Frank, A. B., über die Pflanzenschleime, 95, 479.
Frémy, über die *Generatio spontanea*, 95, 286.
Fresenius, R., Analyse der Badequelle, der Trinkquelle u. der Helenenquelle zu Pyrmont, 95, 151.
Friedel, C., über die Wirkung von Brom auf Isopropylalkohol und Isopropyljodür, 94, 281; die Synthese des Acetons, 96, 62.

G.

Gadolinit aus Ytterby, Bestimmung ders. (Delafontaine) 94, 302.
Gährung des Weins (Duclaux) 95, 242; Ursprung der Fermente des Weins (Béchamp) 95, 243; über neue lösliche Fermente (v. Dens.) 95, 240; s. auch *Generatio spont.*
Gal, H., einige Derivate des Chlor- u. Bromacetyls, 94, 248; über eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether, 95, 293; über die Wirkung *von Natrium* auf Kohlensäureäther, 95, 384.

Gallenfarbstoffe, über dies. (Städeler) **96**, 273.
Galletti, volumetrische Bestimmung des Zinks in Erzen, **94**, 398.
Gase, brennbare, mit O gemengt, über das Verschwinden ders. während der langsamen Verbrennung des Phosphors (Boussingault) **94**, 336; über den Durchgang ders. durch feste homogene Körper (Deville) **95**, 307; der Cämentirkästen, Untersuchung ders. (Cailletet) **94**, 308.
Gautier, A., eine Verbindung der Jodwasserstoffsäure mit Blausäure, **96**, 376.
Generatio spontanea, über dies. (Frémy) **95**, 286.
Gentele, über einige Alkohole, **96**, 293; über die Milchsäure, **96**, 295; über die Aepfelsäure, Bernsteinsäure u. Maleïnsäure, **96**, 299; über die Dicyansäure, **96**, 301; Chrom- u. Schwefelcyanammonium, **96**, 304; über Brodie's Hyperoxyde organischer Säureradicale, **96**, 305; über den Pseudoharnstoff Buttlerow's, **96**, 306; über Xenol u. Toluol, **96**, 309; über die Bildung der der Ameisensäure homologen Säuren, **96**, 310.
Gericke, H., über die Salze der Bromisatinsäure u. einige Ammoniak- u. Schwefelderivate des Bromisatins, **95**, 175 u. 207.
Gernez, de, s. Violette.
Geuther, A., über das Verhalten des Siliciumcalciums u. des Siliciummagnesiums zu Stickstoff u. über eine neue Oxydationsstufe des Siliciums, **95**, 424.
Gewässer, Zusammensetzung ders. (Peligot) **95**, 365.
Gewicht, spec., der Manganerze u. Manganoxyde (Rammelsberg) **94**, 401.
Gibbs, Wolc., Untersuchungen über die Platinmetalle, **94**, 10; über das Verhalten einiger Metallsalze zu unterschwefligsaurem Natron, **94**, 119; Anwendung des sauren Fluorkaliums zu Darstellung einiger Metalloxyde im völlig reinen Zustande, **94**, 121; über Trennung des Cers von Lanthan u. Didym, **94**, 123; Trennung der Oxyde des Cerits von der Beryll-, Ytter- u. Thonerde u. Eisenoxyd, **94**, 124; Beiträge zur analytischen Chemie, Trennung des Eisenoxyds u. der Thonerde von anderen Oxyden mittelst essigsaur. Natron, Trennung des Kobalts von Nickel, **95**, 356; Trennung des Mangans vom Kobalt, Nickel u. Zink, des Chromoxyds von Eisenoxyd und Thonerde, **95**, 357.
Girard, A., die Trennung der Sulfate von freier Schwefelsäure, **95**, 62.
Gladston u. Holmes, J. D., Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid, **94**, 321; über Chlorphosphorstickstoff u. seine Zersetzungsproducte, **94**, 340.
Glaser, C. über die Bromverbindungen des Naphthalins, **96**, 439.
Glimmer, Aufschliessung dess. (Müller) **95**, 43.
Glycerin, Verb. dess. mit Aldehyden (Harnitz-Harnitzky u. Mentschutkin) **96**, 58.

Glycerinsäure, Schleim- u. Zuckersäure :: Phosphorchlorid (Wichelhaus) **96**, 418.
Glykolylharnstoff (Hydantoin) (Baeyer) **96**, 284.
Glykoluril, Reductionsproduct des Allantoin (Rheineck) **96**, 361.
Goldrhodanür (Cleve) **94**, 14.
Gottschalk, F., zur Kenntniss der Graphitsäure, **95**, 321.
Grabowski, Graf v., synthetische Zusammensetzung der Parabansäure, **94**, 57.
Gräfinghoff, R., über die Chlorzink-Verbindungen des Strychnins, Morphiums, Chinins u. Cinchonins, **95**, 221.
Graeger, Darst. reiner Aetzkali- u. Aetznatronlauge, **96**, 168; Darst. v. übermangans. Kali, **96**, 169; maassanalyt. Best. des Schwefelarsen, **96**, 261; zur volumetrischen Best. des Bleis und Zinns, **96**, 330.
Graham, Th., über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer ähnlicher Kolloidsubstanzen, **94**, 347.
Grandeau, L., über das Digitalin, **94**, 254.
Graphitsäure, zur Kenntniss ders. (Gottschalk) **95**, 321.
Griess, P., Hyperbromide der Diazosäuren, **96**, 379; s. a. Martius.
Guen, le, Einfluss des Wolframs auf Gusseisen, **95**, 314.
Guignet'sches Grün, die Zusammens. dess. (Scheurer-Kestner) **94**, 415; **95**, 498.
Gusseisen, Einfluss des Wolframs auf dass. (Guen) **95**, 314.
Gypsdüngung, Theorie ders. (Müller) **95**, 46.

H.

Haarhaus, über Hydrazoanilin, **96**, 381.
Harn, über das Albuminoidferment dess. u. die Function der Nieren (Béchamp) **94**, 498; Xanthingehalt dess., eine Fehlerquelle bei der Titrirung dess. nach Liebig (Dürr) **96**, 188.
Harnitz-Harnitzky, Th., über die Synthese des Benzoylchlorürs u. der Benzoësäure, **95**, 249;
Harnitz-Harnitzky u. Mentschutkin, über Verbindungen des Glycerins mit Aldehyden, **96**, 58.
Harnsäure, Gewinnung ders. aus Peru-Guano (Löwe) **96**, 408; Zersetzungsproducte ders. (Baeyer) **96**, 279.
Harzsäuren, über gemeinsame Eigenschaften ders. (Maly) **96**, 159.
Hauer, C. Ritter v., über cubische und hemiëdrische Alaunkrystalle, **94**, 241; über die leicht schmelzbaren Cadmiumlegirungen, **94**, 436; Bemerkungen zu A. Schrötter's Mittheilungen über die Zerlegung des Lepidoliths, **95**, 148.
Hausmannit u. Braunit, die Zusammensetzung u. das spec. Gewicht ders. (Rammelsberg) **94**, 402.
Hautefeuille, P., über die künstliche Bildung einiger krystallis. Mineralien auf trocknem Wege, **96**, 50.
Heldt, W., *Studien* über die Cemente, **94**, 129 u. 202.

Helleborein u. Helleborin, Helleboresin, Helleboretin, über dies. (Husemann u. Masmé) **96**, 433.
Hermann, R., Untersuchungen über Tantal u. Niobium, sowie über ein neues Metall, Ilmenium, **95**, 65; über die Zusammensetzung von Wöhlerit, Aeschynit u. Euxenit, sowie über die Zirkonerde, **95**, 123; über das Vorkommen von Kerolith am Ural, **95**, 134.
Herrmann, M., Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure und Hippursäure, **96**, 287.
Hesse, O., s. Jobst.
Hexyläther, β-essigsaurer (Wanklyn) **94**, 469.
β-*Hexylchlorid* (Wanklyn u. Erlenmeyer) **94**, 469.
β-*Hexylmercaptan* (v. Dens.) **94**, 469.
Hexylmercaptid (v. Dens.) **94**, 470.
Hilger, Vorkommen des Nickels u. Kobalts in Fahlerzen, **95**, 358.
Himmelmann, H., s. Zwenger.
Hippursäure, Einwirkung von Wasserstoff auf dies. (Otto) **96**, 289.
Hippursäure u. Benzoësäure, Einwirkung des Wasserstoffs auf dies. (Herrmann) **96**, 287.
Hjortdahl, über die Krystallform homologer Körper, **94**, 286.
Hlasiwetz, H. u. Pfaundler, L., über das Maclurin, Morin und Quercitrin, **94**, 65.
Hochätzen des Zinks u. Vergoldung der geätzten Stellen (Böttger) **94**, 440.
Hofmann, A. E., über das Kreosot, **96**, 225.
Hofmann, A. W., über die Geschichte der neueren Chemie, **96**, 449.
Holmes, J. D., s. Gladstone.
Holz, Conservirung dess. durch Kupfer- u. Eisenvitriol (Payen) **95**, 185.
Holzgeist, neuer Bestandtheil dess., das Bimethylacetal (Dancer) **94**, 478.
Homologe Körper, Krystallform ders. (Hjortdahl) **94**, 286.
Hopfen, unorgan. Bestandtheile dess. (Wheeler) **94**, 385.
Houzeau, A., über den Arsengehalt der käuflichen Salzsäure, **94**, 417.
How, über eine concentrirte Salzsoole aus Saltsprings, Neuschottland **94**, 502.
Humpert, Th., über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Arsen- u. Antimonwasserstoff u. Versuche zur Darstell. eines reinen Antimonwasserstoffs, **94**, 392.
Husemann u. Masmé, über Helleborin u. Helleborein, **96**, 433.
Hydantoin [Glykolylharnstoff] (Baeyer) **96**, 284.
Hydantoinsäure (v. Dems.) **96**, 285.
Hydrabietinsäure (Maly) **96**, 149.
Hydraulischer Mörtel, s. Mörtel.
Hydrazoanilin, über dass. (Haarhaus) **96**, 381.
Hydrazobenzol u. Benzidin, Verhalten ders. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 72.
Hydrazosalicylige Säure (Brigel) **96**, 380.
Hydrobenzoësäure (Otto) **96**, 292.

Hydrobenzursäure (Otto) **96**, 290.
Hydrobenzylursäure (v. Dems.) **96**, 291.
Hydroxybenzylursäure, Zersetzungsproduct der Hydrobenzylursäure mit Alkalien (v. Dems.) **96**, 291.
Hydroxybibenzoësäure (v. Dems.) **96**, 272.
Hydroxylamin, über dass. (Lossen) **96**, 462.
Hyperoxyde organischer Säureradicale, über Brodie's — (Gentele) **96**, 305.

J.

Jaworsky, W., Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrotoluol u. Nitronaphthalin, **94**, 285.
Igelström, L. J., Pyrochroit, ein neues Mineral, **95**, 317.
Ilmenium, ein neues Metall (Hermann) **95**, 65; u. Niobium, Bestimmung der Atomgewichte ders. (v. Dems.) **95**, 79; specielle Untersuchungen über dass. u. einige seiner Verbindungen (v. Dems.) **95**, 84.
Ilmensäure, niobige u. Tantal-Säure, Scheidung ders. (v. Dems.) **95**, 68.
Indium, zur Kenntniss u. Darstellung dess. (Winkler) **94**, 1; über dass. (Schrötter) **95**, 441; Gewinnung dess. (Weselsky) **94**, 443; Gewinnung dess. aus einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald (Kachler); vereinfachte Methode zur Gewinnung dess. (Schrötter) **96**, 447.
Indiumlösungen, unterschwefligsaurem Natron (Winkler) **95**, 414.
Jobst u. Hesse, O., über die Calabar-Bohne, **94**, 60.
Jodsilber u. Bromsilber, Einwirkung des Ozons auf dies. (Lea) **95**, 312.
Jollyt, über dens., eine neue Mineralspecies von Bodenmais im bayerischen Wald (v. Kobell) **94**, 495.
Joy, Ch. A., ein Meteorit aus Chile, **94**, 167.
Iridium, Bromverbindungen dess. (Birnbaum) **96**, 207.
Iridiumsesquichlorür (v. Dems.) **96**, 208.
Isobenzpinakon (Linnemann) **96**, 428.
Isobiuret (Baeyer) **96**, 284.
Isomorin, über dass., eine isomere Modification des Morin (Hlasiwetz) **94**, 72.
Isopropylalkohol u. Isopropyljodür, Wirkung von Brom auf dies. (Friedel) **94**, 281.
Jungfleisch, E., über die Alkoholderivate des Thymols, **96**, 364.

K.

Kachler, J., Indium in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald, **96**, 447.

Kämmererit, rother u. grüner, Analyse ders. (Pearse) **94**, 161.
Kali u. Natron, Trennung ders. von Magnesia (Stolba) **96**, 172.
Kali, cyansaures, Wirkung dess. auf Monochloressigsäureäther (Saytzeff) **95**, 506; essigsaures, Wirkung von Chlorpikrin u. Chloroform auf dass. (Basset) **95**, 292; fluorchromsaures, über dass. (Streng) **94**, 13; kohlensaures, krystallisirtes (Städeler) **96**, 256; (Pisani) **94**, 506; selendithionsaures (Rathke) **95**, 21; selentrithionsaures (v. Dems.) **95**, 27; übermangansaures, Darstellung dess. (Gräger) **96**, 169.
Kalialaun, Bestimmung dess. in einem Gemenge von Kali- u. Ammoniakalaun (Stolba) **96**, 43.
Kalicin, (natürliches doppeltkohlensaures Kali) (Pisani) **94**, 506.
Kalilösung weingeistige, Einwirkung derselben auf Monochlorbenzol (Schmid) **96**, 192.
Kalisalze, Kieselflusssäure zur Analyse ders. (Stolba) **94**, 28.
Kalium, Rubidium u. Cäsium, Trennung ders. (Redtenbacher) **94**, 442.
Kaliumgoldrhodanür, über dass. (Cleve) **94**, 16.
Kalk, Bestimmung dess. als Aetzkalk (Stolba) **96**, 39.
Kalk-Magnesia, kieselsaure Magnesia u. Thonerde-Magnesia, über dies. (Heldt) **94**, 157.
Kalksaccharate, über dies. (Boivin u. Loiseau) **94**, 483.
Kalkverbindungen kieselsaure, über dies. (Heldt) **94**, 129.
Kautschuk, Oxydation dess. (Spiller) **94**, 502.
Kekulé, über die Atomigkeit der Elemente, **96**, 1.
Kerolith, Vorkommen dess. am Ural (Hermann) **95**, 134.
Kieselfluorbaryum, über dass. (Stolba) **96**, 22.
Kieselflusssäure, über die Bedeutung ders. für die chem. Analyse (v. Dems.) **94**, 24.
Kieselsäure, endgültige Entscheidung über die chemische Constitution ders. (Scheerer) **96**, 321; maassanalyt. Best. ders. (Stolba) **96**, 175; u. and. ähnl. Kolloidsubst., über d. Eigenschaft. ders. (Graham) **94**, 347.
Kieselwolframsäure, über dies. (Marignac) **94**, 366.
Klärung der Bodenschlämmflüssigkeiten (Müller) **95**, 52.
Knochenkohle, Analysen frischer u. zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter — (Monier) **95**, 61.
Kobalt u. Nickel, das chromometrische Verhalten zwischen denselben (Müller) **96**, 344.
Kobell, Fr. v., zur Geschichte der Unterniob- und Diansäure, **94**, 433; Mineralanalysen, **94**, 489; über Unterniob- u. Diansäure, **96**, 249; über einen Brochantit aus Chile, **96**, 251.
Kolloidsubstanzen, über die Eigenschaften ders. u. die der Kieselsäure (Graham) **94**, 347.
Korksäure u. Azelaïnsäure, Einwirkung des Baryts auf dies. (Dale) **94**, 431.
Korksäure, s. Suberinsäure.
Kohlenoxyd, Dissociation dess. (Deville) **95**, 305; schweflige Säure u. Salzsäure, Dissociation ders. u. Zersetzung des Ammoniaks (v. Dems.) **94**, 327.

Kohlensäureäther, Wirkung von Natrium auf dens. (Gal) **95**, 384.
Kohlenstoff, Dichtigkeit dess. in seinen Verbindungen (Maumené) **95**, 289.
Kohlenwasserstoff, über einen neuen der Reihe C_nH_{2n-2} (Bauer) **95**, 173; neuer, aus dem Steinkohlentheeröl (Naquet) **96**, 213; neuer, der Reihe C_nH_{n2-2} (Bauer) **96**, 220; —, in den schweren Steinkohlentheerölen u. Reinigung ders. (Béchamp) **96**, 211.
Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls (Beilstein) **96**, 215.
Kohler, über das Leucinimid, **96**, 315.
Kupfer, d. Cyanüre dess. u. einige ihrer Verbind. (Lallemand) **95**, 252; (Schiff u. Bechi) **95**, 255; Verbreitung dess. im Thierreich (Ulex) **95**, 367; — — dagegen (Lossen) **96**, 460; im Biere (Stolba) **94**, 111; gediegenes aus Bolivien, Analyse dess. (v. Bibra) **96**, 205.
Kupfererze, über einige ders. aus der Algodonbai in Bolivien (v. Bibra) **96**, 193.
Kupferglanz aus Bolivien, Analyse dess. (v. Bibra) **96**, 201.
Kupferindig aus Bolivien, Analyse dess. (v. Dems.) **96**, 202.
Kupferkies aus Bolivien, Analyse dess. (v. Dems.) **96**, 201.
Kupfermineral aus Chili, über ein vermeintlich neues, (Ulex) **96**, 37.
Kupferoxyd, Bestimmung dess. als metallisches Kupfer (Classen) **96**, 259; pikrinsaures (Müller) **96**, 56.
Kupferoxydul-Ammoniak, Darstellung des schwefligsauren — (Vohl) **95**, 218.
Kupferoxydul-Kali, schwefligsaures, Darstellung dess. (v. Dems.) **95**, 219.
Kupfervalylür u. Valylen (Reboul) **96**, 219.
Kupferwismuth von Wittichen, Analyse dess. (Hilger) **95**, 359.
Krapp, über dens. (Petzholdt) **95**, 211.
Krappfarbstoffe, über dies. (Schützenberger) **96**, 263.
Kraut, K., über das Atropin, **96**, 429.
Kreatinin u. salpetrige Säure (Märcker) **96**, 186.
Kreosot, über dass. (Hofmann) **96**, 225.
Krystallisation der Metalle, Beobachtung über dies. (Stolba) **96**, 178; übersättigter Salzlösungen, über die Ursache ders. u. über die normale Gegenwart von schwefelsaur. Natron in der Luft (Violette u. Gernez) **96**, 60.

L.

Lakmustinctur, über die freiwillige Entfärbung ders. (Meunier) **96**, 478.
Lactimid aus Alanin (Preu) **96**, 316.
Ladenburg, A., neue Methode der Elementaranalyse, **96**, 346.
Lallemand, A., über die Cyanüre des Kupfers u. einige ihrer Verbindungen, **95**, 252.
Lamparter, über einige Flechtenfarbstoffe, **96**, 268.

Langit, ein neues Mineral aus Cornwalles (Pisani) **95**, 320.
Lanthan u. Didym, über die Trennung ders. (Winkler) **95**, 410.
Laserpitin, über dass. (Feldmann) **96**, 435.
Laspeyres, H., Beobachtungen über die Oxydationsstufen des Eisens u. deren Verbindungen mit Kieselsäure in den sauren Silicaten, **94**, 18; über ein vereinfachtes Verfahren, die Alkalien quantitativ zu bestimmen, **94**, 193.
Laspeyres u. Engelbach, Vorkommen des Rubidiums u. Cäsiums in plutonischen Gesteinen, **96**, 318.
Lauth, über die Bildung der Anilide, **95**, 384.
Lea, C., über fractionirte Destillationen, **94**, 126; Einwirkung des Ozons auf Jod- u. Bromsilber, **95**, 312; ein Farbstoff als Zersetzungsproduct des Naphthalins, **95**, 318; Trennung der Metalle der Platingruppe untereinander, **95**, 351.
Leber, über den Xanthingehalt ders. (Almén) **96**, 98.
Legirungen, leichtschmelzbare des Cadmiums (v. Hauer) **94**, 436.
Le Guen s. Guen.
Lehmann, J. C., qualitative Trennung von Arsen u. arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff, **96**, 162.
Leinsamen, Schleim ders. (Frank) **95**, 484.
Lepidolith, Bemerkung zu Schröter's Mittheilungen über die Zerlegung dess. (v. Hauer) **95**, 148.
Lesieur, E., Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, **94**, 127.
Leuchtgasreinigungsapparate, über die gasf. Producte, welche sich aus dems. entwickeln (Buisson u. de Maillard) **95**, 508.
Leucinimid, über dass. (Kohler) **96**, 315.
Levoir, L. C., Notiz über Schwefelwasserstoffentwickelung, **94**, 191.
Licht des Magnesiums (Schrötter) **95**, 190; Einfluss dess. auf die Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure (Seekamp) **96**, 192; Wirkung dess. auf Silberjodid (Reissig) **96**, 405; Wirkung dess. auf Schwefelblei, mit Bezug auf das Conserviren d. Gemälde (Price) **96**, 476.
Liebreich, O., über das Protagon, **96**, 436.
Limonit von Ivaro (Pisani) **94**, 507.
Limpricht, H., Bestandtheile der Fleischflüssigkeit, **96**, 184; Chlorbenzoyl u. Phosphorchlorid, **96**, 382; Darstellung des phosphors. Aethyläthers, **96**, 256; über das einfach gechlorte Chlorbenzol, **96**, 416.
Linnemann, E., über Benzophenon, Benzhydrol u. Benzpinakon, **96**, 424; über Monochloraceton, **96**, 442.
Lipinsäure (Arppe) **95**, 208.
Lipmann, E., Synthese der Milchsäure, **94**, 110.
Löslichkeit der Magnesia in Alkalisalzen (Warington) **94**, 501; des gewöhnlichen Natronphosphats (Müller) **95**, 52; des Quarzes in Phosphorsäure (Müller) **95**, 43; der Salze, Bestimmung ders. bei bestimmten Temperaturen (Alluard) **96**, 34.
Löwe, J., über die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano, **96**, 408.

Loiseau s. Boivin.
Lorbeeröl, Zusammensetzung dess. (Blas) **96**, 190.
Lorin, Bildung des Formamids aus Ammoniak, **94**, 63.
Lossen, W., über die Auffindnng von sehr kleinen Mengen Kupfers in thierischen Theilen, **96**, 460; über das Hydroxylamin, **96**, 462.
Luft, atmosphärische, über die normale Gegenwart von schwefels. Natron in ders. (Violette) **96**, 60; über den Ammoniakgehalt ders. (Müller) **96**, 339.
Luxurian (Plsani) **94**, 504.

M.

Maassanalytische Bestimmungen des Bleis u. Zinns (Graeger) **96**, 330; der chromsauren Salze (Rube) **95**, 53; des Eisens (Winkler) **95**, 417; des Kali, Natron, Baryt u. s. w. als kieselflusssaure Verbindung (Stolba) **94**, 24; der Kieselerde (Stolba) **96**, 175; des Kieselfluorbaryums (v. Dems.) **96**, 29; des Schwefelarsen (Graeger) **96**, 261; neue Silbertitrirmethode (Vogel) **95**, 315; d. Zinks in Erzen (Galletti) **94**, 398.
Machromin (Hlasiwetz) **94**, 74.
Maclurin, Morin u. Quercitrin, über dies. (Hlasiwetz u. Pfaundler) **94**, 65.
Märcker, M., Kreatinin u. salpetrige Säure, **96**, 186.
Magnesia, Auffindung ders. (Bloxam) **95**, 504; Löslichkeit derselben in Alkalisalzen (Warington) **94**, 501; Scheidung ders. von Kali u. Natron (Stolba) **96**, 172; kieselsaure, Thonerde-Magnesia und Kalkmagnesia, über dies. (Heldt) **94**, 157; Bildung von phosphorsaurer Ammoniak- (Lesieur) **94**, 127.
Magnesia u. Alkalien, zur Bestimmung ders. (Rube) **94**, 117.
Magnesiumlicht, Anwendung dess. in der Photographie (Schrötter) **95**, 190.
Maillard, de, s. Buisson.
Malakon u. Adelpholith (Nordenskjöld) **95**, 122.
Maleinsäure, Aepfel- u. Bernsteinsäure, über dies. (Gentele) **96**, 299.
Malin, J., über Phloroglucin, **94**, 58.
Malonsäure, Salze ders. (Finkelstein) **96**, 359.
Malonsäure u. Bernsteinsäure, neue Bildungsweise ders. (Müller) **94**, 472.
Malonylharnstoff (Baeyer) **96**, 281.
Maly, R., Synthese der Ameisensäure, **94**, 442; zur Kenntniss der Abietinsäure, **96**, 140 u. 145.
Mangan, Abscheidung dess. bei analytischen Arbeiten (Rube) **94**, 246; über die Oxyde dess. (Dittmar) **94**, 345; (Rammelsberg) **94**, 401; Trennung dess. vom Kobalt, Nickel u. Zink (Gibbs) **95**, 356.
Manganerze u. Manganoxyde, über die Zusammensetzung u. das spec. Gewicht ders. (Rammelsberg) **94**, 401.

Manganoxydul, pikrinsaures (Müller) **96**, 56.
Margueritte u. Caron, über die Kohlung des Eisens durch Cementation, u. die chemische Natur des Stahls, **95**, 295.
Marignac, C., über Unterniobverbindungen, **94**, 304; über wolfram-, fluowolfram- u. kieselwolframsaure Verbindungen, **94**, 356; über die Kieselwolframsäure, **94**, 366.
Martius u. Griess, eine dem Alizarin isomere Verbind., **96**, 314.
Masmé s. Husemann.
Maumené, E. J., über die Dichtigkeit des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen, **96**, 289.
Mège-Mouriés, H., Darstellung der Fettsäuren zur Kerzen- und Seifenfabrikation, **94**, 310.
Menschutkin, N., über acetopyrophosphorige u. Acetopyrophosphorsäure, **96**, 421. s. a. Harnitz-Harnitzky.
Merl u. Bell, Gewinnung der Thonerde u. ihrer Verbindungen aus Bauxit, **95**, 448.
Metalle, Reduction ders. mittelst Zinkdampf (Poumarède) **94**, 319.
Metalloxyde, Darstellung einiger — bei Anwendung des sauren Fluorkaliums (Gibbs) **94**, 121.
Metallsalze, über das Verhalten einiger — zu unterschwefligsaurem Natron (v. Dems.) **94**, 119.
Metallsuperoxyde, Darstellung ders. u. Reinigung von angelaufenem Silber (Böttger) **95**, 375.
Meteoreisen, ein neues (Smith) **95**, 313.
Meteoriten s. Mineralanalyse.
Methyl, Identität dess. mit Aethylwasserstoff (Schorlemmer) **94**, 426.
Methyläther, azelainsaurer (Arppe) **95**, 201.
Methylbenzyl, identisch mit Xylol (Beilstein) **96**, 475.
Methylgas, leichte Darstellung dess. (Schützenberger) **96**, 480.
Methylmethylür, leichte Darstellung dess. (v. Dems.) **96**, 480.
Meunier, Stan., über die freiwillige Entfärbung der Lakmustinctur, **96**, 478.
Michaelson, C. A., Darstellung der Oxydationsproducte des Butylalkohols, **94**, 50.
Milchsäure, Synthese ders. (Lipmann) **94**, 110.
Milchsäuren, über dies. (Gentele) **96**, 295.
Mills, E. J., Reduction der Nitroverbindungen, **94**, 467.
Mineralanalysen. Aeschynit (Hermann) **95**, 128; Atakamit (v. Dems.) **96**, 203; Analyse eines Bleioxychlorjodür, Wismuthsilber, natürl. Silberamalgams, Selensilberkupfer, Schwefelkupferwismuth von Cerro, basisch-schwefelsaures Kupfer (Domeyko) **94**, 192; die Zusammensetzung u. das spec. Gew. des Braunits, des Hausmannits, der Manganerze u. der Manganoxyde überhaupt (Rammelsberg) **94**, 401; Braunspath (Rube) **94**, 248; Brochantit, Polianit u. Luxulianit (Pisani) **94**, 504; Brochantit aus Chile (v. Kobell) **96**,

251; Brushit, ein neues Mineral (Moore) **95**, 319; Chladnit (Smith) **95**, 317; Zusammensetzung der Columbite, des Tantal-Columbits von Bodenmais, des Niob-Columbits von Middletown, des Ilmen-Columbits von Miask (Hermann) **95**, 106; Columbite, verschiedene, Zusammensetzung ders. (Nordenskjöld) **95**, 122; Analyse eines in Brauneisenstein sich verwandelten Eisennagels (Stolba) **94**, 117; Analyse eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins u. eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen des Périgord (Terreil) **94**, 314; Enargit von Coquimbo, Jollyt von Bodenmais u. Stylotyp (v. Kobell) **94**, 489. 491. 495; Euxenit (Hermann) **95**, 132; Evansit, ein neues Mineral (Forbes) **95**, 316; Vorkommen des Nickels u. Kobalts in Fahlerzen, Analysen ders. (Hilger) **95**, 358; Fahlerz aus Bolivien (v. Bibra) **96**, 203; chemisch mineralogische Studien über die Feldspathgruppe (Tschermak) **94**, 58; grüner u. rother Kämmererit (Pearse) **94**, 161; Kalicin (natürliches doppelt kohlensaures Kali) (Pisani) **94**, 506; Kerolith (Hermann) **95**, 136; gediegen Kupfer aus Bolivien (v. Bibra) **96**, 205; Kupferglanz aus Bolivien (v. Dems.) **96**, 201; Kupferindig (v. Dems.) **96**, 202; ein vermeintlich neues Kupfermineral (Eisen-Magnesia-Turmalin) aus Chili (Ulex) **96**, 38; Kupferwismutherz von Wittichen im Schwarzwald (Hilger) **95**, 359; Langit, ein neues Mineral aus Cornwalles (Pisani) **94**, 320; Limonit (Pisani) **94**, 507; Malakon (Nordenskjöld) **95**, 123; ein neues Meteoreisen (Smith) **95**, 313; Meteorit v. Orgueil (Cloëz u. Pisani) **95**, 360; Meteoriten aus Chile, Anal. ders. (Joy) **94**, 167; (Smith) **95**, 313; — von Taltal und Chile (Domeyko) **95**, 59; neues Natronphosphat (Rammelsberg) **94**, 239; neues Mineral (Church) **95**, 192; Parisit von Neugranada (Damour u. Deville) **95**, 443; Pyrochlor v. Miask (Hermann) **95**, 116; Pyrochroit (Igelström) **95**, 317; Samarskit, Yttroilmenit u. Yttrotantalit, Zusammensetzung ders. (Hermann) **95**, 108; ein in den böhmischen Steinkohlen sich findendes Mineral (Stolba) **94**, 116; Tantalite, Analysen verschiedener — (Hermann) **95**, 102; Tephroit (Brush) **94**, 165; Topas (Rammelsberg) **96**, 7; Wöhlerit (Hermann) **95**, 124; Ziegelerze (v. Bibra) **96**, 204.

Mineralien, krystallisirte, über die künstliche Bildung ders. auf trocknem Wege (Hautefeuille) **96**, 50.

Mineralwässer. Analyse einer concentrirten Salzsoole aus Saltsprings, Neuschottland (How) **96**, 502; — der Trinkquelle, der Badequelle u. der Helenenquelle zu Pyrmont (Fresenius) **95**, 151; — eines Natronsäuerlings von Nassau a. d. Lahn (Muck) **96**, 459.

Mischungsgewicht s. Aequivalent.

Mörtel, hydraulischer, Zusammensetzung dess. (Heldt) **94**, 129 u. 202; Oel zur Bereitung dess. (St Crȩcq-Cassaux) **94**, 255.

Molybdate der Alkalien, Zusammensetzung (Delafontaine) **95**, 136.

Monier, E., Analysen frischer u. zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle, **95**, 61.

Monobrombarbitursäure (Baeyer) **96**, 280.

Monobromnaphthalin (Glaser) **96**, 439.
Monochloraceton, über dass. (Linnemann) **96**, 442.
Monochloräthyloxyd, Reactionen dess. (Bauer) **96**, 383.
Monochlorbenzol wird nicht zerlegt durch weingeistige Kalilösung (Schmid) **96**, 192.
Monochloressigäther, Einwirkung von cyansaurem Kali auf dens. (Saytzeff) **96**, 316.
Mono- u. Bichloressigsäure, Darstellung ders. (Müller) **94**, 277.
Monochloressigsäureäther, Wirkung von Cyankalium auf dens. (Saytzeff) **95**, 506.
Monosulfoäpfelsäure (Carius) **94**, 47.
Monosulfodilactinsäure (Schacht) **94**, 46.
Monosulfomilchsäure, über dies. (v. Dems.) **94**, 45.
Monosulfosalicylsäure (Carius) **94**, 48.
Moore, E., Brushit, ein neues Mineral, **95**, 319.
Morin, Maclurin u. Quercitrin, über dies. (Hlasiwetz u. Pfaundler) **94**, 65.
Morphium, Strychnin, Chinin u. Cinchonin, Chlorzinkverbindungen ders. (Gräfinghoff) **95**, 221.
Mouriès, s. Mège-Mouriès.
Moutier u. Dietzenbacher, über eine Eigenschaft des Schwefels, **94**, 316.
Muck, Fr., über die Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz, **96**, 385; Analyse eines Natronsäuerlings von Nassau a. d. Lahn, **96**, 459.
Müller, A., neue Ergebnisse der Complementär-Colorimetrie **95**, 36; d. Tyrosinreaction Hoffmann's, Aufschliessung des Glimmers, quantitative Bestimmung des Quarzes in Silicatgemengen, Löslichkeit des Quarzes in Phosphorsäure, **95**, 43; Gefrierender Regen, Theorie der Gypsdüngung, **95**, 46; Warmluftofen, **95**, 49; Flusssäureapparat zu Silicataufschliessung, **95**, 51; Klärung der Bodenschlämmflüssigkeiten; Löslichkeit des gewöhnlichen Natronphosphates, **95**, 52; über den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, **96**, 339; chromometrische Studien über Affinität, **96**, 340; das chromometrische Verhalten zwischen Kobalt u. Nickel, **96**, 344.
Müller, D., über einige pikrinsaure Salze, **96**, 55.
Müller, H., über Chlorbromäthylen, **94**, 275; Darstellung der Mono- u. Bichloressigsäure, **94**, 277; neue Bildungsweise der Malonsäure u. Bernsteinsäure, **94**, 472.

N.

Naphthalin, über die Bromverbindungen dess. (Glaser) **96**, 439; ein Farbstoff als Zersetzungsprod. dess. (Lea) **95**, 318.
Naquet, A., über die Wirkung des dreifach Phosphorchlorids auf

Thymolsäure, 96, 366; neuer Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheeröl, 96, 213.
Nasse, O., s. Schmitt.
Natron, unterschwefligsaures, Verhalten der Indiumlösungen zu dems. (Winkler) 95, 414.
Natron u. Kali, Scheidung ders. von Magnesia (Rübe) 94, 117; (Stolba) 96, 172.
Natronkali, kohlensaures, über dass. (v. Dems.) 94, 406.
Natronphosphat, gewöhnliches, Löslichkeit dess. (Müller) 95, 52; über ein neues — (Rammelsberg) 94, 237.
Naumann, A., Brom :: Benzoëäther u. Nitrobenzoëäther, 96, 415.
Neurin aus Protagon (Liebreich) 96, 437.
Nickel, Vorkommen dess. in Blei u. seine Gewinnung nach dem Pattinson'schen Process (Baker) 94, 189; Trennung dess. vom Kobalt (Gibbs) 95, 356.
Nicklès, J., Verbindungen des Bors mit Chlor u. Brom, 95, 445.
Nieren, Function ders. u. das Albuminoidferment des Harns (Béchamp) 94, 498.
Niobige-, Tantal- u. Ilmensäure, Scheidung ders. (Hermann) 95, 68.
Niobium u. Ilmenium, Bestimmung der Atomgewichte ders. (v. Dems.) 95, 72; Atomvolumen ders. (v. Dems.) 95, 99.
Niobium u. Tantal, Untersuchungen über dies. sowie über Ilmenium, ein neues Metall (v. Dems.) 95, 65.
Nitrobenzoëäther u. Benzoëäther, Verhalten des Broms gegen dies. (Naumann) 96, 415.
Nitrobenzol, Verhalten dess. gegen Natriumamalgam (Werigo) 96, 319; u. Anilin, Verhalten ders. beim Erhitzen (Städeler) 96, 70; u. Toluidin, Verhalten ders. beim Erhitzen (v. Dems.) 96, 72.
Nitrobibrombenzidin (Werigo) 96, 318.
Nitrocaprin- u. Nitrocaprylsäure (Arppe) 95, 209.
Nitrocaprinsäure-Aethyläther (v. Dems.) 95, 209.
Nitrotoluol u. Nitronaphthalin, Einwirkung des Natriumamalgams auf dies. (Jawortsky) 94, 283.
Nitroverbindungen, Reduction ders. mittelst Jodwasserstoffsäure (Müller) 94, 467.
Nitroxylol (Beilstein) 96, 474.
Nordenskjöld, A., über die tantalitartigen Mineralien in der Nähe von Torro, 95, 119.
Northcote, A. B., über die Parathionsäure, 94, 42.

O.

Oeser, C., Allylamin, Zersetzungsproduct des Senföls, 96, 312.
Oppenheim, Brom u. Jod :: Allylen, 94, 189.
Orchisknollen (Salep), Schleim ders. (Frank) 95, 494.
Orcin :: Chlorjod (Stenhouse) 94, 428.

Osann, G., über Antozon, **95**, 55.
Otto, R., Wasserstoff :: Hippursäure, **96**, 289.
Ozon, Natur dess. (Woods) **95**, 311; :: Jod- u. Bromsilber (Lea) **95**, 312; über den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit dess. (Schönbein) **95**, 469.
Ozon u. Wasserstoffsuperoxyd :: Cyanin (v. Dems.) **95**, 385.

P.

Parabangruppe, Zersetzungsproduct der Harnsäure (Baeyer) **96**, 283.
Parabansäure, synthetische Zusammensetzung ders. (Grabowski) **94**, 57.
Paradatiscetin, intermediärer Körper aus Quercetin, oder Alphaquercetin (Hlasiwetz) **94**, 92.
Parathionsäure, über dies. (Northcote) **94**, 42.
Parisit von Neugranada, Analyse dess. (Damour u. Deville) **95**, 443.
Payen, Conservirung des Holzes durch Kupfer- u. Eisenvitriol, **95**, 185.
Pearse, J. B., über einige Mineralien der Chloritgruppe, **94**, 161.
Pébal u. Deville, St.-Claire, über die Wirkung des Salmiaks u. der Salzsäure auf Quecksilber, **94**, 449.
Peligot, Zusammensetzung der Gewässer, **95**, 365.
Pelouze, Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien, **95**, 504.
Peltzer, H., Salzsäuregas u. Zinkamid, **96**, 319.
Pentabromnaphthalin (Glaser) **96**, 440.
Pentathionsäure, Bildung ders. bei Zersetzung des Wassers durch Schwefel (Corenwinder) **94**, 256.
Perkin, W. H., über die künstliche Darstellung des Pyridin aus Naphthalin, **94**, 446; über ein neues Bromderivat des Camphers, **95**, 381.
Permeabilität der Metallröhren für Gase (Deville) **95**, 307.
Perowskit, künstl. Bildung dess. (Hautefeuille) **96**, 54.
Persoz, J., über die Umwandlung des Stickstoffoxyduls in NO_5 u. NH_3.
Petroleum s. Steinöl.
Petzholdt, A., über den Krapp, **95**, 211.
Pfaundler H., s. Hlasiwetz.
Pflanzenschleime, zur Kenntniss ders. (Frank) **95**, 479.
Phenylalkohol, ein krystallisirtes Hydrat dess. (Calvert) **95**, 190.
Phenylchlorüre, über dies. (Sokoloff) **96**, 465.
Phipson, neue Darstellungsweise des Zirkoniums, **96**, 447.
Phloridzin, Einwirkung von Chlorjod auf dass. (Stenhouse) **94**, 430.
Phloroglucin (Malin) **94**, 58.
Phosphor, schwarzer, über dens. (Blondlot) **96**, 254.

Phosphorchlorid, Einwirkung dess. auf organische Säuren (Wichelhaus) **96**, 418.
Phosphormagnesium, über dass. (Blunt) **96**, 209.
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Bildung ders. (Lesieur) **94**, 127.
Phosphorsulfochlorid :: Ammoniak (Gladstone u. Holmes) **94**, 321.
Photocyanin, nähere Angaben über dass. (Schönbein) **95**, 459.
Photoerythrin, über dass. (Schönbein) **95**, 464.
Photographie s. Licht.
Phtalsäure u. Chloroxynaphthalinsäure, über die Darstellung ders. im Grossen (P. u. E. Depoully) **96**, 441.
Physostigmin, Alkaloid der Calabar-Bohne (Jobst u. Hesse) **94**, 60.
Piccard, J., eine wesentliche Beschleunigung des Filtrationsgeschäfts, **96**, 336.
Pikraminsäure aus Pikrinsäure u. Nachweisung des Traubenzuckers, (Braun) **96**, 411.
Pikrinsäure :: Chlorjod (Stenhouse) **94**, 430; einige Salze ders. (Müller) **96**, 55.
Pimelinsäure = Suberin + Adipinsäure (Arppe) **95**, 205.
Pisani, Analyse des Langit, **94**, 320; über Brochantit, Polianit u. Luxulian, **94**, 504; Kalicin, Analyse dess., **94**, 505; der erbsenförmige Limonit v. Ivaro, **94**, 507. s. a. Cloëz.
Platingruppe, Trenn. der Metalle ders. untereinander (Lea) **95**, 351.
Platinmetalle, Untersuchungen über dies. (Gibbs) **94**, 10.
Polianit (Pisani) **94**, 504.
Porphyr, jüngerer, vom Mühlberge bei Schwartz, über die Eisenoxyde u. deren Verbindung mit Kieselsäure in dems. (Lespeyres) **94**, 18.
Poumarède, J. A., Reduction der Metalle mittelst Zinkdampf, **94**, 319.
Preu, J., Lactimid aus Alanin, **96**, 316.
Price, D. S., über die Wirkung des Lichts auf Schwefelblei, mit Bezug auf das Conserviren der Gemälde, **96**, 476.
Propionschwefelsäure aus Monosulfomilchsäure (Schacht) **94**, 46.
Protagon, über dass. (Liebreich) **96**, 436.
Pseudoharnstoff Buttlerow's, über dens. (Gentele) **96**, 306.
Pyocyanin u. Pyoxanthose, die Farbstoffe des blauen Eiters (Fordos) **95**, 187.
Pyridin, künstl. Darstellung dess. aus Naphthalin (Perkin) **94**, 446.
Pyrmonter Mineralquellen, Analyse ders. (Fresenius) **95**, 172.
Pyrochlor, Zusammensetzung dess. (Hermann) **95**, 116.
Pyrochroit, ein neues Mineral (Igelström) **95**, 317.
Pyroxylin, über dass. (Blondeau) **94**, 317; **96**, 64.

Q.

Quarz in Silicatgemengen, quantitative Bestimmung u. Löslichkeit dess. in *Phosphorsäure* (Müller) **95**, 43.

Quecksilber :: Salmiak u. Salzsäure, (Pébal u. Déville) **94**, 499.
Quercimerinsäure aus Quercitrin (Hlasiwetz) **94**, 82.
Quercitrin, Morin u. Maclurin, über dies. (Hlasiwetz u. Pfaundler) **94**, 65.
Quittensamen, Schleim ders. (Frank) **95**, 490.

R.

Rack, A., s. Schützenberger.
Rammelsberg, neues Natronphosphat u. Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen, **94**, 237; Zusammensetzung u. spec. Gewicht der Manganerze u. Manganoxyde, **94**, 401; Constitution des Topases, **96**, 7.
Ratanhin, über dass. (Ruge) **96**, 106.
Rathke, B., chemische Aehnlichkeit von Schwefel u. Selen. Selendithionige Säure. Selentrithionsäure, **95**, 1.
Reboul, E., einige nichtgesättigte Verbindungen aus der Gruppe der gemischten Aether, **94**, 446; Valylen, neuer Kohlenwasserstoff, **96**, 217.
Redtenbacher, Trennung von Kalium, Rubidium u. Cäsium, **94**, 442.
Regen, gefrierender (Müller) **95**, 46.
Regenwasser, Zusammensetzung dess. von verschiedenen Orten u. Höhen (Bobierre) **95**, 318.
Reissig, W., Wirkung des Lichts auf Silberjodid, **96**, 405.
Reveil, O., Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen, **94**, 383.
Rhamnoxanthin, neuer rother Farbstoff aus der Faulbaumrinde (Buchner) **96**, 271.
Rheineck, H., Verhalten des Allantoin zu Natriumamalgam, **96**, 361.
Rhodanverbindungen s. Schwefelcyanmetalle.
Riche, A. u. Berard, P., über die Toluide u. ihre Homologen, **94**, 475.
Ricinin, ein Alkaloid im Samen von *Ricinus communis* (Tusson) **94**, 444.
Roheisen, geschmolzenes, über die Constitution einer sich aus dems. ausscheidenden Substanz (Muck) **96**, 385.
Ronalds, E., über die flüchtigen Bestandtheile des amerikanischen Steinöls, **94**, 420.
Rosanilin, gelber Farbstoff daraus (Vogel) **94**, 128; :: salpetriger Säure (v. Dems.) **94**, 454.
Roseokobaltferrocyanür, salpetrigsaures (Braun) **94**, 182.
Roseokobaltoxyd, salpetrig-salpetersaures (v. Dems.) **94**, 172; salpetrig-oxalsaures (v. Dems.) **94**, 178.
Rube, C., Magnesia u. Alkalien, Bestimmung ders., **94**, 117; Abscheidung des Mangans bei analytischen Arbeiten, **94**, 246; maassanalytische Bestimmung der chromsauren Salze, **95**, 53.

Rubidium u. Cäsium, Vorkommen ders. in plutonischen Silicaten (Laspeyres u. Engelbach) **96**, 318.
Rubidium, Kalium, Cäsium, Trennung ders. (Redtenbacher) **94**, 442.
Ruge, E., über das Ratanhin, **96**, 106; Beiträge zur Kenntniss der Wismuthverbindungen, **96**, 115.
Rutil, künstl. Bildung dess. (Hautefeuille) **96**, 52.
Rutylen, ein neuer Kohlenwasserstoff (Bauer) **95**, 173; **96**, 221.

S.

Saccharate, von Kalk, über dies. (Boivin u. Loiseau) **94**, 483; — von Blei (v. Dens.) **94**, 488.
Säuren, der der Ameisensäure homologe, (Gentele) **96**, 310; u. alkalische Basen, Nachweisung ders. durch Cyanin (Schönbein) **95**, 449.
Saint-Edme s. Edme.
Salet, G., Formel des flüssigen Chlorcyans, **94**, 448.
Salicin :: Chlorjod (Stenhouse) **94**, 430.
Salzsäure, Arsenikgehalt ders. (Houzeau) **94**, 417; Dissociation ders. (Deville) **94**, 327.
Salzsäuregas :: Zinkamid (Peltzer) **96**, 319.
Salpetrige Säure :: Anilin u. Anilinfarben (Vogel) **94**, 453; :: Roseokobalt (Braun) **94**, 172.
Samarskit, Zusammensetzung dess. (Hermann) **95**, 108.
Sauerstoff, Darstellung u. Eigenschaften dess. (Böttger) **95**, 309; elektrolytisch dargestellter (Saint-Edme) **94**, 508; :: Cyanin (Schönbein) **95**, 397.
Saytzeff, A., Cyankalium :: Monochloressigsäureäther, **95**, 506; cyansaures Kali :: Monochloressigäther, **96**, 316; über Diamidsalicylsäure, **96**, 357.
Schacht, C., über die Monosulfomilchsäure, **94**, 45.
Scheerer, Th., die endgültige Entscheidung über die chemische Constitution der Kieselsäure u. einige sich daran knüpfende Folgerungen, **96**, 321.
Scheurer-Kestner, Zusammensetzung des Guignet'schen Grüns, **94**, 415; Fabrikation der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren, **95**, 31.
Schiessbaumwolle, über freiwillige Veränderungen ders. (Blondeau) **94**, 317; **96**.
Schiff, H., Wirkung der Aldehyde auf die Amine, **95**, 251.
Schiff, H., u. Bechi, Cuprosoniumcyanür u. Cupriconiumcyanür, **95**, 255.
Schleimsäure, Zuckersäure, Glycerinsäure :: Phosphorchlorid (Wichelhaus) **96**, 418.
Schlun s. Beilstein.
Schmid, Monochlorbenzol wird durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen, **96**, 192.

Schmitt, R., u. Nasse, zur Kenntniss des Tyrosins, **96**, 189.
Schönbein, C. F., Ozon u. Wasserstoffsuperoxyd :: Cyanin, **95**, 385; Cyanin als empfindlichstes Reagens auf Säuren u. alkalische Basen, **95**, 449.
Schorlemmer, C., Identität von Methyl- u. Aethylwasserstoff, **94**, 426.
Schrötter, über Magnesiumlicht, **95**, 190; über das Indium, **95**, 441; vereinfachte Methode zur Indiumgewinnung, **96**, 447.
Schützenberger, P., über die Trijodphenylsäure, **95**, 501; über d. Krappfarbstoffe, **96**, 263; leichte Darstellung des Methylgases oder des Methylmethylürs, **96**, 480.
Schützenberger, P., u. Rack, über das Catechin, den Farbstoff des Catechu, **96**, 266.
Schwarzenbach Verhältniss des Albumins zum Casein, **96**, 311.
Schwarzer, V., Beitrag zur qualitativen Analyse der Chinasulfate, **95**, 320.
Schwefel, über eine Eigenschaft dess. (Moutier u. Dietzenbacher) **94**, 316.
Schwefel u. Selen, chemische Aehnlichkeit ders. (Rathke) **95**, 1.
Schwefelarsen, maassanalytische Bestimmung dess. (Gräger) **96**, 261.
Schwefelblei, Wirkung des Lichts auf dass. mit Bezug auf das Conserviren der Gemälde (Price) **96**, 476.
Schwefelcyan- u. Chromcyanammonium (Gentele) **96**, 301.
Schwefelcyanantimon, Darstellung dess. (Clasen) **96**, 356.
Schwefelcyanchrom, Darstellung dess. (v. Dems.) **96**, 351.
Schwefelcyangoldverbindungen, über einige — (Cleve) **94**, 14.
Schwefelcyankalium, Darstellung dess. (Clasen) **96**, 349.
Schwefelcyanmetalle, Beitrag zur Kenntniss ders. (v. Dems.) **96**, 349.
Schwefelcyanwasserstoffsäure, Darstellung ders. (v. Dems.) **96**, 350.
Schwefelcyanzinn, Darstellung dess. (v. Dems.) **96**, 352.
Schwefelkupfer, frischgefälltes, :: Schwefelammonium (Bloxam) **95**, 382.
Schwefelsäure, arsenikhaltige, Reinigung ders. (v. Dems.) **95**, 58; — freie, Trennung von Sulfaten durch Alkohol (Girard) **95**, 62.
Schwefelwasserstoffentwicklung, Notiz darüber (Levoir) **94**, 191.
Schweflige Säure u. Chlor :: Cyanin (Schönbein) **96**, 404 u. 407; Kohlenoxyd u. Salzsäure, Dissociation ders. (Deville) **94**, 327.
Sebacinsäure, Oxydationsproduct der Fette (Arppe) **95**, 196.
Seide, über die Bestandtheile ders. (Cramer) **96**, 76.
Seidenleim aus Seide (v. Dems.) **96**, 88.
Selen, Gewinnung dess. aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken (Böttger) **94**, 439.
Selen u. Schwefel, die chemische Aehnlichkeit ders. (Rathke) **95**, 1.
Selenacichlorid, Verbindung dess. mit Chlormetallen (Weber) **95**, 145.
Selenchlorid, Verbindung mit Chlorzinn (Weber) **95**, 145; — Titanchlorid (v. Dems.) **95**, 147; — Antimonsuperchlorid (v. Dems.) **95**, 148.

Selendithionige Säure (Rathke) **95**, 1.
Selentrithionsäure (v. Dems.) **95**, 1.
Serin aus Seide (Cramer) **96**, 93.
Siedepunkte der isomeren Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ (Wanklyn) **94**, 269.
Silber, Reinigung des angelaufenen (Böttger) **95**, 375.
Silbergoldrhodanür (Cleve) **94**, 17.
Silbertitrirmethode, neue (Vogel) **95**, 315.
Silicium, eine Oxydationsstufe dess. u. über das Verhalten des Siliciumscalciums u. Siliciummagnesiums zu Stickstoff (Geuther) **95**, 424.
Siliciummagnesium u. Siliciumcalcium :: Stickstoff u. eine neue Oxydationsstufe des Silicums (v. Dems.) **95**, 425.
Siliciumoxyde, drei (v. Dems.) **95**, 433.
Smith, L., Meteorit aus Chile, **95**, 313; ein neues Meteoreisen, **95**, 313; Analyse des Chladuit, **95**, 317.
Soda, Fabrikation ders. nach dem Leblanc'schen Verfahren (Scheurer-Kestner) **95**, 31.
Sokoloff, N., über die Phenylchlorüre, **96**, 465.
Soolquellen s. Mineralwässer.
Spectralanalyse, zur Kenntniss des Indiums (Winkler) **94**, 1; (Schrötter) **95**, 446; Absorptionsspectren von Erbium, Terbium u. Didym (Delafontaine) **94**, 303.
Sphen, künstliche Bildung (Hautefeuille) **96**, 53.
Spiller, J., Oxydation des Kautschuks, **94**, 502.
Städeler, zur Kenntniss der Anilinfarbstoffe, **96**, 65; krystallisirtes kohlensaures Kali, **96**, 256; über die Gallenfarbstoffe, **96**, 273.
Stahl, chemische Natur dess. (Margueritte u. Caron) **95**, 295.
Steinkohlentheeröl, Kohlenwasserstoffe dess. [Xylen] (Beilstein) **96**, 215.
Steinkohlentheeröle, schwere, neues Verfahren der Reinigung ders. u. neuer Kohlenwasserstoff in dens. (Béchamp) **96**, 211.
Steinöl, amerikanisches, über die flüchtigsten Bestandtheile dess. (Ronalds) **94**, 420.
Stenhouse, J., Einwirkung von Chlorjod auf einige organische Verbindungen, **94**, 428.
Stickstoff, neue Methode der Bestimmung dess. in organischen u. unorganischen Körpern mit Kohlenstoff u. Wasserstoff (Weber) **96**, 239.
Stickstoffoxydul, Umwandlung dess. in NO_5 u. NH_3 (Persoz) **94**, 382.
Stolba, F., Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse, **94**, 24; Kupfer im Biere, **94**, 111; zur Kenntniss des Bleis, **94**, 113; Analyse eines in den böhmischen Steinkohlen vorkommenden Minerals, **94**, 116; über das kohlensaure Natronkali, **94**, 406; zur Kenntniss d. Kieselfluorbaryums, **96**, 22; Bestimmung d. Kalks als Aetzkalk, **96**, 39; — des in einem Gemenge von Kali- u. Ammoniakalaun enthaltenen Kalialaunes, **96**, 43; Scheidung der Mag-

nesia von Kali u. Natron, **96**, 172; Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalle, **96**, 178.
Strecker, A., einige Salze des Thalliumsuperoxyds, **96**, 334.
Streng, A., über das fluorchromsaure Kali, **94**, 13.
Strychnin, Morphium, Chinin u. Cinchonin, Chlorzinkverbindungen ders. (Gräfinghoff) **95**, 221.
Strychninjodid (Tilden) **96**, 375.
Stridsberg, über einige Chromsesquicyanidverbindungen, **95**, 380.
Stylotyp, eine neue Mineralspecies aus der Reihe der Schwefelkupferverbinduugen (v. Kobell) **94**, 491.
uberimid (Arppe) **95**, 204.
uberinsäure, Oxydationsproduct der Fette (v. Dems.) **95**, 202.
ulfate, Trennung ders. von freier Schwefelsäure durch Alkohol (Girard) **95**, 62.

T.

Tantal u. Niobium, Untersuchungen über dies. sowie über Ilmenium, ein neues Metall (Hermann) **95**, 65.
Tantalit von Kimito, über die Säure dess. (Hermann) **95**, 72.
Tantalitartige Mineralien in der Nähe von Torro, über dies. (Nordenskjöld) **95**, 119.
Tantalsäure, niobige Säure u. Ilmensäure, über Scheidung derselben (Hermann) **95**, 68; stöchiometrische Zusammensetzung ders. und des Tantalits (v. Dems.) **95**, 99.
Tephroit, über dens. (Brush) **94**, 165.
Terbium, Erbium u. Didym, Absorptionsspectren ders. (Delafontaine)
Terbiumoxyd (v. Dems.) **94**, 300.
Terephtalsäure (Beilstein) **96**, 474.
Terreil, Analysen einer Bronze, eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins u. eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen des Périgord, **94**, 314.
Tetrabromnaphthalin (Glaser) **96**, 439.
Thallium, über dass. (Willm) **94**, 505.
Thalliumfluorür (Buchner) **96**, 404.
Thalliumhyperoxyd, einige Salze dess. (Strecker) **96**, 334.
Thalliumoxyd-Ammoniak, oxalsaures, (v. Dems.) **96**, 334; -Kali, schwefelsaures (v. Dems.) **96**, 334; -Natron, schwefelsaures (v. Dems.) **96**, 334; salpetersaures (v. Dems.) **96**, 335; schwefelsaures (v. Dems.) **96**, 334.
Thonerde, Beryll-, Yttererde u. Eisenoxyd, Trennung ders. von den Oxyden des Cerits (Gibbs) **94**, 124; und Eisenoxyd, pikrinsaures (Müller) **96**, 57; u. Thonerdekalkverbindungen, kieselsaure, über dies. (Heldt) **94**, 139; u. Verbindungen ders., Gewinnung ders. aus Bauxit (Merl u. Bell) **95**, 448.
Thorerde, Formel ders. (Delafontaine) **94**, 197; = Wasium? (Bahr) **96**, 252.

Thorium, Atomgewicht dess. (Delafontaine) **94**, 197.
Thymol, Alkoholderivate dess. (Jungfleisch) **96**, 364.
Thymolsäure, Wirkung des Dreifach- Phosphorchlorids auf dieselbe, (Naquet) **96**, 366.
Thymolylsäureäther (Jungfleisch) **96**, 364.
Tilden, W. A., über die Jodide einiger organischen Basen, **96**, 371.
Titriren s. Maassanalytische Bestimmungen.
Toluide u. ihre Homologen, über dies. (Riche u. Berard) **94**, 475.
Toluidin u. Azobenzol, Verhalten dess. beim Erhitzen (Städeler) **96**, 69; u. Nitrobenzol, Verh. dess. beim Erhitzen (v. Dems.) **96**, 72.
Toluol u. Xenol (Gentele) **96**, 309.
Topas, über die Zusammensetzung u. die Constitution dess. (Rammelsberg) **96**, 7.
Traganth, zur Kenntniss dess. (Frank) **95**, 480.
Traubenzucker, Nachweisung dess. u. die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure (Braun) **96**, 411.
Tribromacetylharnstoff (Baeyer) **96**, 283.
Tribromnaphthalin (Glaser) **96**, 439.
Trichlorphenylsäure, neue Entstehungsweise ders. (Vogel) **94**, 449.
Trijodphenylsäure (Schützenberger) **95**, 501.
Trisulfobromisatyd (Gericke) **95**, 281.
Tropin aus Atropin (Kraut) **96**, 430.
Tschermak, G., chem. mineralogische Studien über die Feldspäthe, **94**, 58.
Tuson, R. V., über das Ricinin, ein Alkaloid aus Ricinus communis, **94**, 444.
Tyrosin, zur Kenntniss dess. (Schmitt u. Nasse) **96**, 189; Reaction dess. nach Hoffmann (Müller) **95**, 43.

U.

Ulex, G. L., Verbreitung des Kupfers im Thierreich, **95**, 367; ein vermeintlich neues Kupfermineral aus Chili, **96**, 37.
Unterniob- u. Diansäure (v. Kobell) **94**, 433; **96**, 249.
Unterniobverbindungen, über dies. (Marignac) **94**, 304.
Ureïde (Baeyer) **96**, 285.
Urin s. Harn.

V.

Valeroglyceral (Harnitzky u. Mentschutkin) **96**, 58.
Valeryl, Darstellung dess. durch Einwirkung von Natrium auf baldriansaures Aethyl (Wanklyn) **94**, 259.
Valerylen, bromirtes (Reboul) **96**, 218.
Valylen, neuer Kohlenwasserstoff (Reboul) **96**, 217.

Vanadinverbindungen, Vorkommen ders. in Sodalaugen (Rammelsberg) **94**, 237.

Verbrennung, langsame, des Phosphors, über das dabei stattfindende Verschwinden brennbarer mit Sauerstoff gemengter Gase (Boussingault) **94**, 336.

Vergolden des hochgeätzten Zinks (Böttger) **94**, 440.

Violette, Ch. und Gernez, über die Ursache der Krystallisation übersättigter Salzlösungen u. die normale Gegenwart von $\dot{N}a\bar{S}$ in der Luft, **96**, 60.

Vogel, H., neue Silbertitrirmethode, **95**, 315.

Vogel, M., gelber Farbstoff aus Rosanilin, **94**, 128; neue Entstehungsweise der Trichlorphenylsäure, **94**, 449; über das Aethylenviolett **94**, 450; salpetrige Säure :: Anilin u. Anilinfarben, **94**, 453.

Vohl, H., Darstellung des schwefligsauren Kupferoxydul-Ammoniak, **95**, 218; Beständigkeit des Blattgrüns während der Fäulniss der Blätter, **95**, 219.

Volumetrische Bestimmungen s. Maassanalytische Bestimmungen.

Vry, de u. Alluard, Rotationsvermögen des Chinins, **95**, 499.

W.

Wärme, über die bei der Zersetzung der Ameisensäure freiwerdende (Berthelot) **95**, 379.

Wanklyn, J. A., Darstellung des Valeryls aus baldriansaurem Aethyl u. Natrium, **94**, 259; Natur der zusammengesetzten Aether, **94**, 263; Kaliumsulfhydrat :: Essigäther, **94**, 267; Siedepunkte isomerer Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$, **94**, 269.

Wanklyn u. Erlenmeyer, Hexylverbindungen, **94**, 469.

Warington, R., Ferridcyankalium, :: Eisenoxydsalzen u. Löslichkeit der Magnesia in Alkalisalzen, **94**, 501.

Warmluftofen (Müller) **95**, 49.

Warren, C. M., Beschreibung und Abbildung eines Apparates zur organischen Elementaranalyse, **94**, 257.

Wasium wahrscheinlich identisch mit Thorerde (Bahr) **96**, 252.

Wasser der Seine und des Canal de l'Ourcq, Zusammensetzung ders. (Peligot) **95**, 365.

Wassermörtel, s. Mörtel.

Wasserstoffsuperoxyd u. Ozon :: Cyanin (Schönbein) **95**, 385.

Weber, R., Verbindungen des Selenacichlorids mit Chlormetallen, **95**, 145.

Weingährung s. Gährung.

Weinsäure, inactive, Umwandlung in Traubensäure (Dessaignes) **94**, 380.

Werigo, A., Nitrobenzol :: Natriumamalgam, **96**, 319.

Weselsky, Ph., Gewinnung von Indium aus der Freiberger Zinkblende, **94**, 443.

Wheeler, G. C., unorgan. Bestandtheile des bayerischen Hopfens, **94**, 385; neue Methode, den Stickstoff in organischen u. unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff u. Wasserstoff zu bestimmen, **96**, 239.
Wichelhaus, Phosphorchlorid :: organischen Säuren, **96**, 418.
Willm, E., über das Thallium, **94**, 505.
Winkler, Cl., zur Kenntniss des Indiums, **94**, 1; Trennung des Didym u. Lanthan, **95**, 410; Indiumlösungen :: unterschwefligsaurem Natron, **95**, 414; neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, **95**, 417.
Wismuth, basische Chlorverbindungen dess. (Ruge) **96**, 133; Krystallisation dess. (Stolba) **96**, 183.
Wismuthoxyd, Verbindung dess. mit Salpetersäure (Ruge) **96**, 117; Verbindungen dess. mit Schwefelsäure (v. Dems.) **96**, 138.
Wöhlerit, Aeschynit u. Euxenit, über die Zusammensetzung ders. und über Zirkonerde (Hermann) **95**, 123.
Wolfram, Einfluss dess. auf Gusseisen (Guen) **95**, 314.
Wolframsäure, fluorwolfram- und kieselwolframsaure Verbindungen, (Marignac) **94**, 356.
Woods, Th., über die Natur des Ozons, **95**, 309.

X.

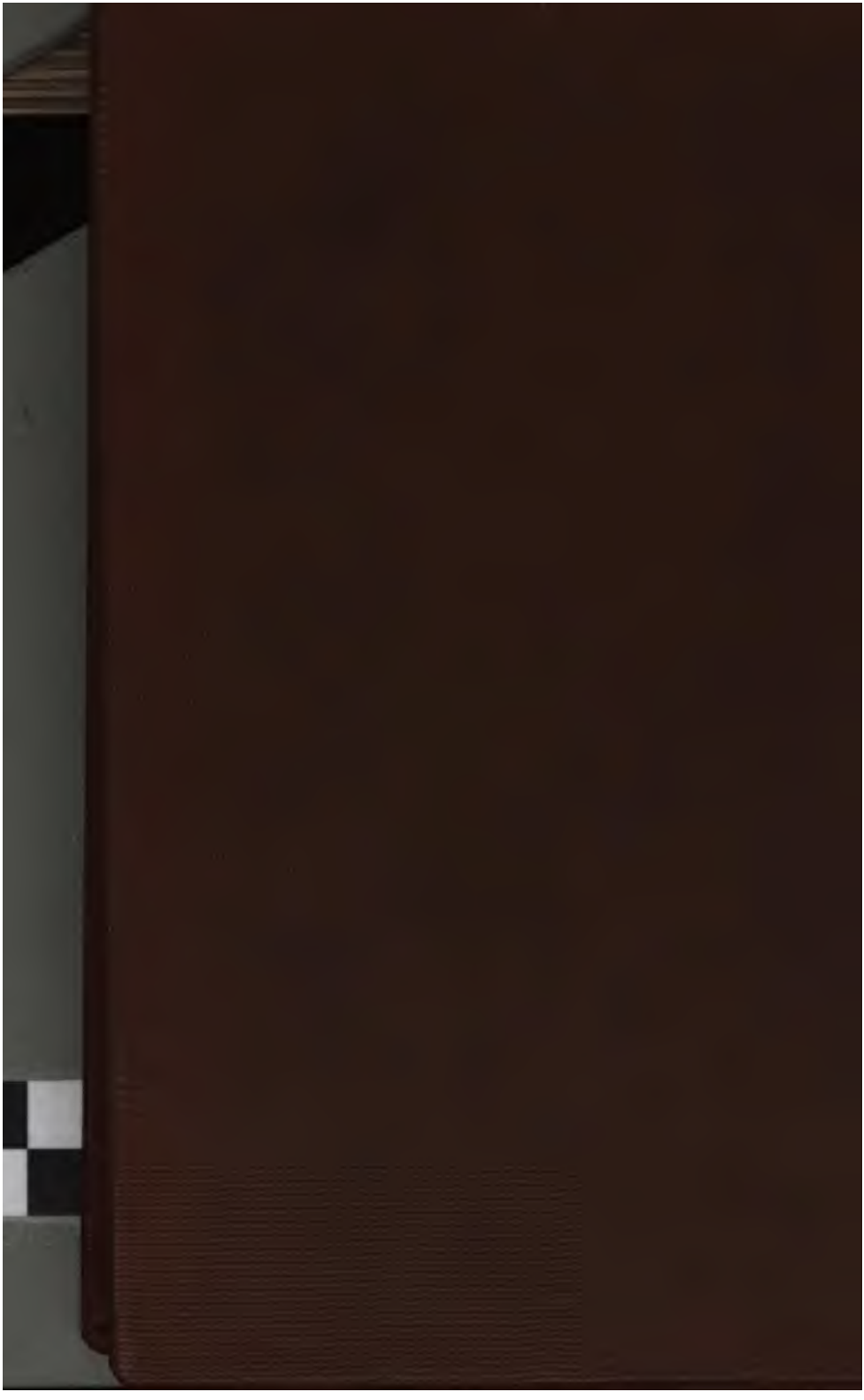
Xanthingehalt der Leber (Almén) **96**, 98; eine Fehlerquelle bei der Titrirung des Harns nach der Liebig'schen Meth. (Dürr) **96**, 188.
Xanthokobaltverbindungen, zur Kenntniss ders. (Braun) **94**, 169.
Xenol u. Toluol, über dies. (Gentele) **96**, 309.
Xylen-Schwefelsäure (Beilstein) **96**, 216.
Xylochlörinsäure, über dies. (Fordos) **94**, 478.
Xylol, über dass. (Beilstein) **96**, 472.
Xylolschwefelsäure (v. Dems.) **96**, 473.

Y.

Yttererde, Beryll-, Thonerde u. Eisenoxyd, Trennung ders. von den Oxyden des Cerits (Gibbs) **94**, 124.
Yttermetalle u. Cermetalle, über die Kohleverbindungen ders. (Delafontaine) **94**, 304.
Yttroilmenit, Zusammensetzung dess. (Hermann) **95**, 112.
Yttrotantalit, Zusammensetzung dess. (v. Dems.) **95**, 114.

Z.

Ziegelerz aus Bolivien (v. Bibra) **96**, 203.
Zinalin, ein neuer Körper aus Rosanilin (Vogel) **94**, 458.

Zinin, N., Salzsäure :: Azobenzid, 94, 314.
Zink, Auffindung dess. (Bloxam) 95, 503; volumetrische Bestimmung dess. in Erzen (Galletti) 94, 398; Hochätzen dess. und das Vergolden der hochgeätzten Stellen (Böttger) 94, 440; Krystallisation dess. (Stolba) 96, 182.
Zink u. Blei, Bestimmung ders. als Schwefelmetalle (Classen) 96, 257.
Zinkamid u. Salzsäuregas (Peltzer) 96, 319.
Zinkblende, Gewinnung des Indiums aus Freiberger — (Weselsky) 94, 443.
Zinn, Krystallisation dess. (Stolba) 96, 181.
Zinn u. Blei, zur volumetr. Bestimmung ders. (Graeger) 96, 330.
Zinnoxyd, Reduction dess. durch Cyankalium (Bloxam) 95, 503.
Zirkonerde, Bemerkungen über dies. (Hermann) 95, 123.
Zirkonium, Darstellung dess. (Phipson) 96, 447.
Zuckersäure, Schleim- u. Glycerinsäure, Einwirkung des Phosphorchlorids auf dies. (Wichelhaus) 96, 418.
Zwenger, C. u. Himmelmann, H., über Ericiuon, Arbutin und Chinasäure, 94, 109.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.